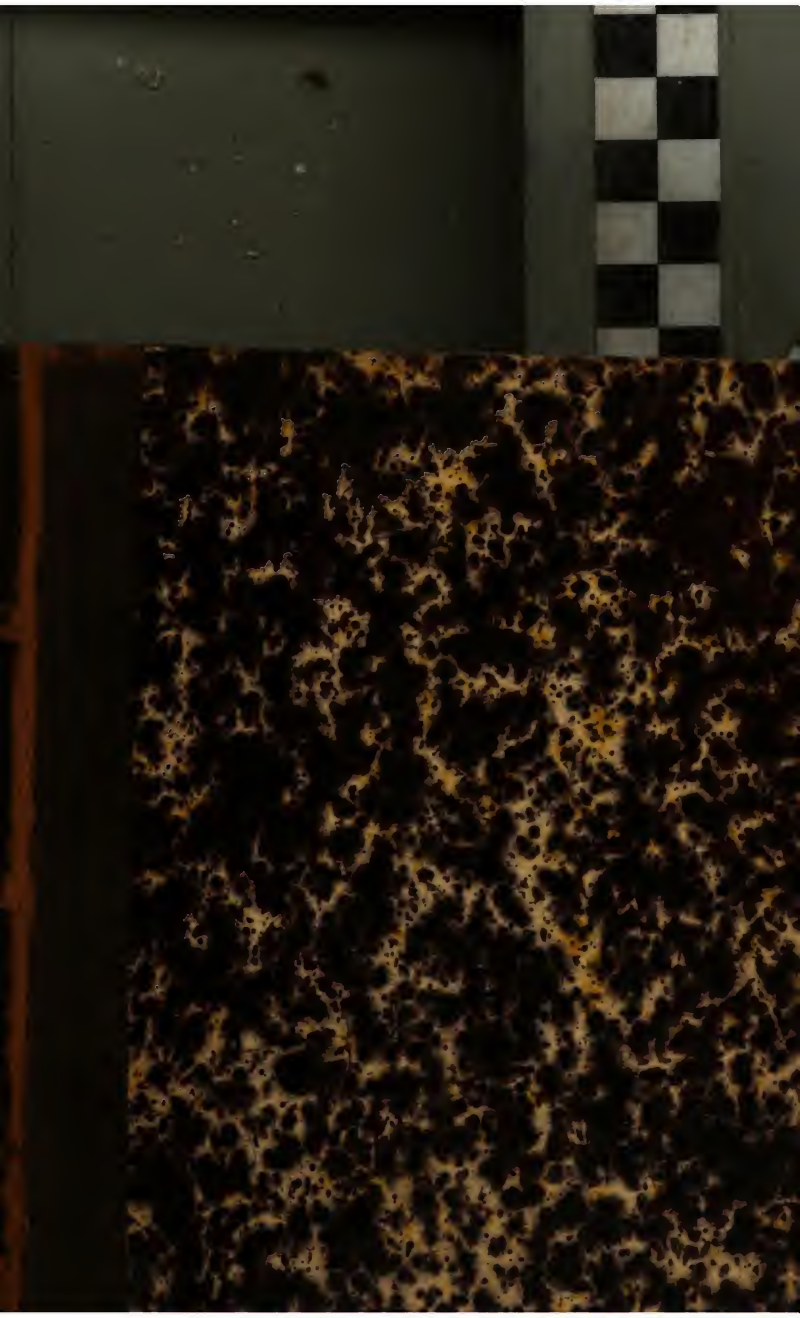


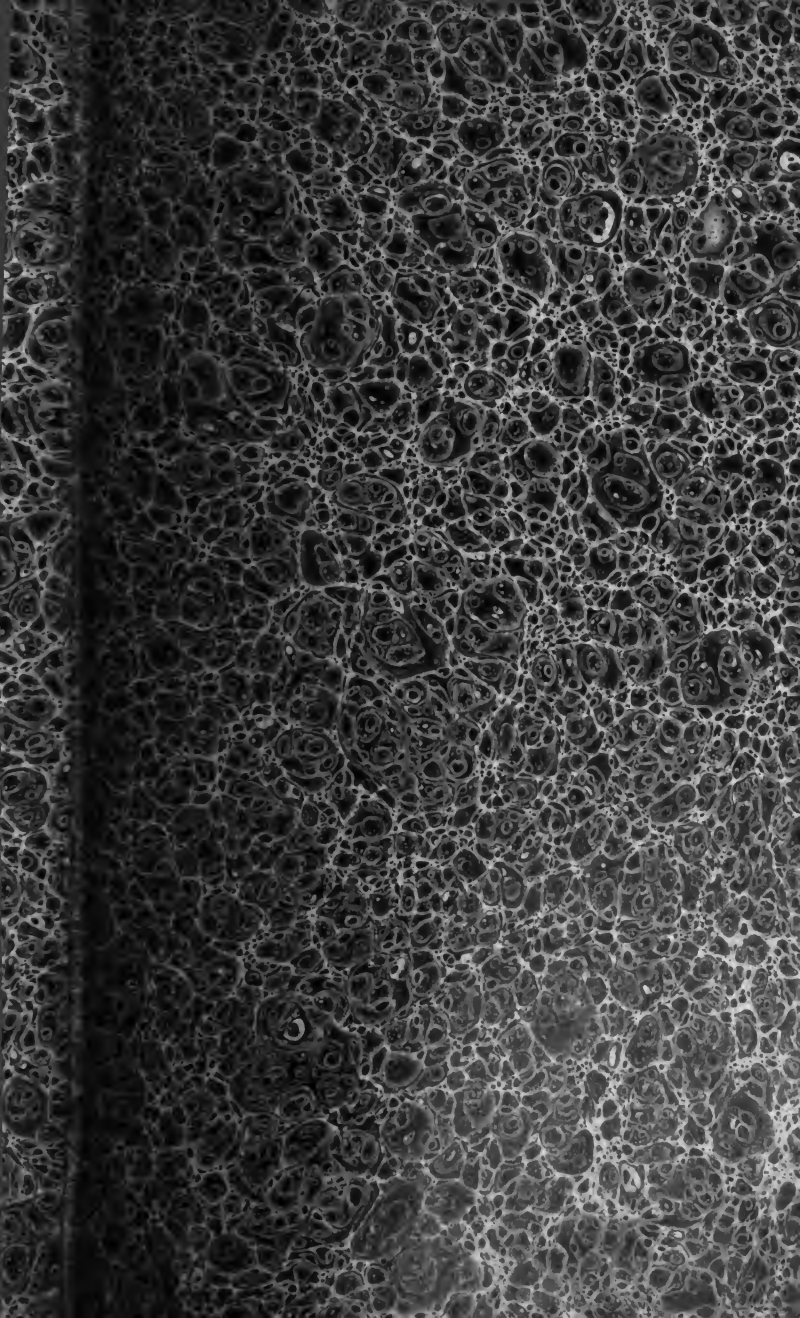




UNIVERSITEITSBIBLIOTHEK



900000004125



HANDBUCH

DER

C H E M I E

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Großh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Großh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg, auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chemie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterauschen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. d. Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Großh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, d. rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Großh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

ZWEITER BAND.

LEICHTE METALLE UND SPRÖDE UNEDLE SCHWERE METALLE.

FÜNFTE AUFLAGE

mit aus dem Englischen des Dr. WATTS übersetzten und eigenen Zusätzen
bis auf die neueste Zeit ergänzt von Dr. K. LIST in Göttingen.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1853.

H A N D B U C H
DER
ANORGANISCHEN CHEMIE

VON
LEOPOLD GMELIN,
Geh. Rath und Professor in Heidelberg.

Zweiter Band.
Leichte Metalle und spröde unedle schwere Metalle.

Fünfte Auflage
mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf
die neueste Zeit ergänzt von **Dr. K. List in Göttingen.**

HEIDELBERG.
Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.
1853.



Inhalt

des

zweiten Bandes.

II. Unterabtheilung.

Metalle.

	Seite
Allgemeine Eigenschaften der Metalle	1

CAPITEL I. KALIUM.

Literatur. Geschichte	3
Vorkommen. Darstellung	4
Reinigung. Eigenschaften	8
Verbindungen:	

Kalium und Sauerstoff.

A. Kaliumsuboxyd	8
B. Kall	9
a. Kallhydrat	10
β. Krystallisirtes Kali	13
γ. Wässriges Kali	13
C. Kaliumhyperoxyd	14

Kalium und Wasserstoff 15

Kalium und Kohlenstoff.

A. Kohlenstoff-Kalium	16
B. Kohlensaures Kali	16
a. Einfach-kohlensaures Kali	16
b. Anderthalb-kohlensaures Kali	20
c. Zweifach-kohlensaures Kali	21

Kalium und Boron.

A. Boronkalium	23
B. Boraxsaures Kali	23
a. Einfach. b. Zweifach. c. Dreifach. d. Sechsfach	23

Kalium und Phosphor 24

A. Phosphorkalium	24
B. Phosphoroxydkali	24
C. Unterphosphorigsaures Kali	25
D. Phosphorigsaures Kali	25
E. Gewöhnlich phosphorsaures Kali	26
F. Pyrophosphorsaures Kali	26
G. Metaphosphorsaures Kali	27

	Seite
Kallum und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefelkallum	28
B. Hydrothion-Schwefelkallum	29
C. Zweifach-Schwefelkallum	30
D. Dreifach-Schwefelkallum	30
E. Vierfach-Schwefelkallum	31
F. Fünffach-Schwefelkallum	31
G. Unterschweifsaures Kall	33
H. Pentathionsaures Kall	34
I. Tiefschwefelsaures Kall	34
K. Niederschwefelsaures Kall	35
L. Schweflgsaures Kall	35
M. Unterschweifsaures Kall	36
N. Schwefelsaures Kall	36
O. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkallum	39
P. Schwefel-Phosphor-Kallum	40
Kallum und Selen	40
A. Selenkallum	40
B. Selenigsaures Kall	41
C. Selensaures Kall	42
Kallum und Iod.	
A. Iodkallum	42
B. Zweifach-Iodkallum	46
C. Iodigsaures Kall	47
D. Iodsaures Kall	47
E. Ueberiodsaures Kall	49
Kallum und Brom.	
A. Bromkallum	49
B. Mehrfach-Bromkallum	50
C. Unterbromigsaures Kall	50
D. Bromsaures Kall	50
Kallum und Chlor.	
A. Chlorkallum	52
B. Unterchlorigsaures Kall	53
C. Chlorigsaures Kall	53
D. Unterchlorsaures Kall	54
E. Chlorsaures Kall	54
F. Ueberchlorsaures Kall	57
G. Schwefelsaures Chlorkallum	58
H. Chloriod-Chlorkallum	58
Kallum und Fluor.	
A. Fluorkallum	59
B. Flusssaures Fluorkallum	60
C. Fluorboron-Fluorkallum	61
Kallum und Stickstoff.	
A. Stickstoff-Kallum	61
B. Aml-Kallum	62
C. Salpetrigsaures Kall	63
D. Salpetersaures Kall	63
E. Boron-Stickstoff-Kallum	65
F. Schweflgsaures Stickoxyd-Kall	65
G. Pyrophosphorsaures Kali-Ammoniak	66
H. Schwefelsaures Kali-Ammoniak	66
Kallum und Kalium.	
A. Zweifach-schwefelsaures Kall mit zweifach-Iodsaurem Kali	66
B. Chlorkallum mit kohlsaurem Kall	66
C. Chlorkallum mit einfach-schwefelsaurem Kall	66
D. Chlorkallum mit zweifach-Iodsaurem Kali	66
Fernere Verbindungen des Kaliums	67

CAPITEL II. NATRIUM.

Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	68
Verbindungen:	
Natrium und Sauerstoff	69
A. Natriumsuboxyd	69
B. Natron	69
a. Natronhydrat	70
β. Krystallisiertes Natron	70
γ. Wässriges Natron	71
C. Natriumhyperoxyd	71
Natrium und Kohlenstoff	72
Kohlensaures Natron	72
a. Einfach	72
b. Anderthalb-kohlensaures Natron	76
c. Zweifach-kohlensaures Natron	77
Natrium und Boron	
Boraxsaures Natron	80
a. Zweidrittel. b. Einfach	80
c. Zweifach	81
d. Vierfach. e. Sechsfach	82
Natrium und Phosphor	
A. Phosphornatrium	83
B. Unterphosphorigsaures Natron	83
C. Phosphorigsaures Natron	83
D. Gewöhnlich phosphorsaures Natron. a. Drittel	83
b. Halb	84
c. Einfach	86
E. Pyrophosphorsaures Natron	87
F. Metaphosphorsaures Natron	88
Natrium und Schwefel	
A. Einfach-Schwefel-Natrium	90
B. Hydrothion-Schwefelnatrium	91
C. Unterschweifigsaures Natron	92
D. Pentathionsaures Natron. E. Tiefschwefelsaures Natron	93
F. Niederschweifigsaures Natron	93
G. Schweifigsaures Natron	93
H. Unterschweifelsaures Natron	94
I. Schwefelsaures Natron. a. Einfach	94
b. Zweifach	97
K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium	98
Natrium und Selen	
A. Selenigsaures Natron	98
B. Selensaures Natron	98
Natrium und Iod	
A. Iod-Natrium	98
B. Wässriges Mehrfach-Iodnatrium	99
C. Halb-unteriodigsaures Natron	99
D. Iodigsaures Natron	100
E. Iodsaures Natron	100
F. Ueberiodsaures Natron	102
Natrium und Brom	
A. Brom-Natrium	103
B. Gewässertes Mehrfach-Bromnatrium	103
C. Unterbromigsaures Natron	103
D. Bromsaures Natron	103
Natrium und Chlor	
A. Chlor-Natrium	103
Wässriges Chlornatrium	105

	Seite
B. Unterchlorigsaures Natron	105
C. Chlorigsaures Natron	106
D. Chlorsaures Natron	107
E. Ueberchlorsaures Natron. F. Schwefelsaures Chlornatrium	107
Natrium und Fluor.	
A. Fluor-Natrium	107
B. Flusssaures Fluornatrium	108
C. Fluor-Boronnatrium	108
Natrium und Stickstoff.	
A. Amid-Natrium	109
B. Salpetrigsaures Natron	109
C. Salpetersaures Natron	109
D. Schwefligsaures Stickoxyd-Natron	110
E. Phosphorsaures Natron-Ammoniak	110
F. Pyrophosphorsaures Natron-Ammoniak	111
G. Dimetaphosphorsaures Natron-Ammoniak	111
H. Schwefelsaures Natron-Ammoniak	111
Natrium und Kalium.	
A. Natrium-Kalium	111
B. Kohlensaures Natron-Kali	111
C. Phosphorsaures Natron-Kali	112
D. Pyrophosphorsaures Natron-Kali	112
E. Dimetaphosphorsaures Natron-Kali	112
F. Schwefelsaures Natron-Kali	112
Natrium und Natrium.	
A., B. u. C. Verbindung des Chlornatriums mit Iodsaurem Natron	113
Fernere Verbindungen des Natriums	113

CAPITEL III. LITHIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen	114
Verbindungen des Lithiums:	
A. Lithon	114
B. Lithiumhyperoxyd.	119
Lithium und Kohlenstoff. Kohlensaures Lithon	119
Lithium und Boron. Boraxsaures Lithon	120
Lithium und Phosphor. Phosphorsaures Lithon	120
Lithium und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefellithium. B. Hydrothion-Schwefellithium	120
C. Mehrfach-Schwefellithium	120
D. Schwefligsaures Lithon. E. Unterschweifelsaures Lithon	121
F. Schwefelsaures Lithon	121
G. Schwefelkohlenstoff-Schwefellithium	121
Lithium und Selen	121
Lithium und Iod.	
A. Iodlithium. B. Iodsaures Lithon. C. Ueberiodsaures Lithon	122
Lithium und Brom. Bromsaures Lithon	122
Lithium und Chlor.	
A. Chlor-Lithium	122
B. Chlorsaures Lithon	122
C. Ueberchlorsaures Lithon	122
Lithium und Fluor.	
A. Fluorlithium. B. Flusssaures Fluorlithium. C. Fluor- Boronlithium	123

	Seite
Lithium und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Lithon. B. Phosphorsaures Lithonammoniak.	
C. Schwefelsaures Lithon-Ammoniak.	123
Lithium und Natrium. Phosphorsaures Lithon-Natron.	123

CAPITEL IV. BARYUM.

Geschichte. Vorkommen. Darstellung	124.
Eigenschaften	125
Verbindungen des Baryums:	
Baryum und Sauerstoff.	
A. Baryt. α . Barythydrat. β . Barytkrystalle. γ . Barytwasser	125—127
B. Baryumhyperoxyd.	128
Baryum und Kohlenstoff.	
Kohlensaurer Baryt. a. Einfach. b. Anderthalb. c. Zweifach.	129
Baryum und Boron. Boraxsaurer Baryt	131
Baryum und Phosphor.	
A. Phosphorbaryum	131
B. Unterphosphorigsaurer Baryt	132
C. Phosphorigsaurer Baryt	133
D. Gewöhnlich phosphorsaurer Baryt	134
E. Halbpolyphosphorsaurer Baryt	135
F. Metaphosphorsaurer Baryt	135
Baryum und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefelbaryum.	136
B. Gewässertes Hydrothion-Schwefelbaryum	138
C. Dreifach-Schwefelbaryum	139
D. Gewässertes Fünffach-Schwefelbaryum	139
E. Unterschweifigsaurer Baryt.	139
F. Pentathionsaurer Baryt	140
G. Tiefschwefelsaurer Baryt	140
H. Niederschwefelsaurer Baryt	140
I. Schweifigsaurer Baryt	140
K. Unterschweifelsaurer Baryt	141
L. Schwefelsaurer Baryt	141
M. Schwefelkohlenstoff-Schwefelbaryum	142
Baryum und Selen.	
A. Selen-Baryum	143
B. Hydroseleniger Baryt.	143
C. Schweifigsaurer Baryt	143
D. Selensaures Baryt	143
Baryum und Iod.	
A. Iod-Baryum	144
B. Iodsaurer Baryt.	144
C. Ueberiodsaurer Baryt.	145
Baryum und Brom.	
A. Brom-Baryum	145
B. Unterbromigsaurer Baryt	146
C. Bromsaurer Baryt	146
Baryum und Chlor.	
A. Chlor-Baryum	146
B. Unterchlorigsaurer Baryt	148
C. Chlorigsaurer Baryt	148
D. Chlorsaurer Baryt	149
Baryum und Fluor.	
A. Fluor-Baryum	150
B. Gewässertes Fluorboron-Fluorbaryum	150

	Seite
Baryum und Stickstoff.	
A. Salpetrigsaurer Baryt	151
B. Salpetersaurer Baryt	151
Baryum und Kalium.	
A. Kohlensaures Baryt und Kali	152
B. Schwefel-Kalium-Baryum	152
C. Salpetersaures Baryt-Kali	152
Baryum und Natrium	152
Baryum und Baryum	153
Fernere Verbindungen des Baryums	154

CAPITEL V. STRONTIUM.

Literatur. Geschichte	154
Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	155
Verbindungen:	
Strontium und Sauerstoff.	
A. Strontian	155
a. Mit Wasser. Strontianhydrat, -Krystall, -Wasser	155—156
b. Mit Säuren. Strontiansalze	156
B. Strontiumhyperoxyd	157
Strontium und Kohlenstoff	157
Kohlensaurer Strontian	157
Strontium und Boron.	
Boraxsaurer Strontian	158
Strontium und Phosphor.	
A. Phosphor-Strontium	158
B. Unterphosphorigsaurer Strontian	158
C. Phosphorigsaurer Strontian	159
D. Phosphorsaurer Strontian	159
E. Pyrophosphorsaurer Strontian	159
F. Metaphosphorsaurer Strontian	159
Strontium und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefel-Strontium	159
B. Hydrothlon-Schwefel-Strontium	160
C. Hydrothloniger Strontian	160
D. Unterschweifigsaurer Strontian	160
E. Niederschwefelsaurer Strontian	161
F. Schwefligsaurer Strontian	161
G. Unterschweifelsaurer Strontian	161
H. Schwefelsaurer Strontian	161
I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelstrontium	162
Strontium und Selen.	
A. Einfach-Selenstrontium und Hydroselenstrontian	162
B. Mehrfach-Selenstrontium und hydroseleniger Strontian	162
C. Selenigsaurer Strontian	162
Strontium und Iod.	
A. Iod-Strontium	162
B. Iodsaurer Strontian	162
C. Fünftel-überiodsaurer Strontian	163
Strontium und Brom.	
A. Brom-Strontium	163
B. Unterbromigsaurer Strontian	163
C. Bromsaurer Strontian	163
Strontium und Chlor.	
A. Chlor-Strontium	164

	Seite
B. Chlorigsaurer Strontian	165
C. Chlorsaurer Strontian	165
D. Ueberchlorsaurer Strontian	165
Strontium und Fluor.	
Fluor-Strontium	165
Strontium und Stickstoff.	
A. Salpetrigsaurer Strontian	165
B. Salpetersaurer Strontian	165
C. Bromstrontium-Ammoniak	166
D. Chlorstrontium-Ammoniak	166
Strontium und Natrium	166
Strontium und Strontium	166
Fernere Verbindung.	167

CAPITEL VI. CALCIUM.

Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	167
Verbindungen:	

Calcium und Sauerstoff.	
A. Kalk	167
Kalkhydrat. Gelöschter Kalk	168
Kalkwasser. Kalksalze	169
B. Calciumhydroxyd.	171
Calcium und Kohlenstoff.	
Kohlensaurer Kalk.	171
a. Halb. b. Einfach. c. Saurer (Gewässerter einfach-kohlensaurer Kalk)	172
Calcium und Boron.	
Boraxsaurer Kalk	174
Calcium und Phosphor.	
A. Phosphorcalcium	175
B. Unterphosphorigsaurer Kalk	176
C. Halbphosphorigsaurer Kalk	177
D. Gewöhnlich phosphorsaurer Kalk.	177
a. Drittel b. Halb.	177—179
c. Dreiviertel d. Einfach. e. Uebersaurer	180
E. Pyrophosphorsaurer Kalk	181
F. Metaphosphorsaurer Kalk (Dimetaphosphorsaurer)	181
Calcium und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefelcalcium	181
B. Wässriges Hydrothion-Schwefelcalcium	182
C. Fünffach-Schwefelcalcium	182
D. Gewässerter Fünffach-Schwefelcalcium-Kalk	183
E. Unterschweifigsaurer Kalk	184
F. Schwefligsaurer Kalk. a. Einfach. b. Sauer	184
G. Unterschweifelsaurer Kalk	184
H. Schwefelsaurer Kalk	185
I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium	186
Calcium und Selen.	
A. Einfach-Selencalcium	187
B. Wässriges Hydroselen-Selencalcium	187
C. Mehrfach-Selencalcium	187
D. Selenigsaurer Kalk. a. Einfach. b. Zweifach.	187
Calcium und Iod.	
A. Einfach-Iodcalcium	187
B. Gewässertes Mehrfach-Iodcalcium	188

	Seite
C. Iodkalk	188
D. Iodsaurer Kalk	188
E. Ueberiodsaurer Kalk	188
Calcium und Brom.	
A. Brom-Calcium	189
B. Gewässerter Bromcalcium-Kalk	189
C. Unterbromigsaurer Kalk	189
D. Bromsaurer Kalk	190
Calcium und Chlor.	
A. Chlor-Calcium	190
B. Gewässerter Chlor-Calcium-Kalk	191
C. Unterchlorigsaurer Kalk. a. Wässriger, b. Pulveriger	192
D. Chlorsaure Kalk	195
E. Ueberchlorsaure Kalk	195
Calcium und Fluor.	
A. Fluor-Calcium	195
B. Gewässertes Fluor-Boron-Calcium	196
Calcium und Stickstoff.	
A. Salpetrigsaurer Kalk	196
B. Salpetersaurer Kalk. a. Basisch, b. Einfach	196
C. Kohlensaurer Kalk-Ammoniak	197
D. Dimetaphosphorsaurer Kalk-Ammoniak	197
E. Bromcalcium-Ammoniak	197
F. Chlorcalcium-Ammoniak	197
Calcium und Kalium.	
A. Phosphorsaures Kalk-Kali	198
B. Schwefelsaures Kalk-Kali	198
C. Kohlensaures Kali und Flussspath	198
Calcium und Natrium.	
A. Kohlensaures Kalk-Natron	198
B. Borax	199
C. Metaphosphorsaures Natron	199
D. Schwefel-Calcium-Natrium	200
E. Schwefelsaures Natron mit kohlensaurem Kalk	200
F. Schwefelsaures Kalk-Natron	200
G. Kochsalz mit kohlensaurem Kalk	200
H. Borax mit Flusspath	200
I. Schwefelsaures Natron mit Flusspath	200
K. Kochsalz mit Flusspath	200
Calcium und Baryum.	
A. Kalk-Baryt, B. Kohlensaurer Kalkbaryt	200
C. Schwefelsaurer Kalk-Baryt, D. Schwefelbaryum u. Fluss- spath, E. Schwerspath und Flusspath, F. Chlorbaryum und Flusspath	201
Calcium und Strontium.	
A. Kalkstrontian, B. Kohlensaurer Kalkstrontian, C. Schwe- felsaurer Strontian mit Flusspath	201
Calcium und Calcium.	
A. Kohlensaurer Kalk und Chlorcalcium	201
B. Schwefelcalcium mit Kalkhydrat, C. Schwefelcalcium mit Chlorcalcium, D. Drittel-phosphorsaurer Kalk mit Chlor- calcium	201
E. Schwefelcalcium mit Fluorcalcium, F. Schwefelsaurer Kalk mit Fluorcalcium	202
A. Fernere Verbindung	202

CAPITEL VII. MAGNIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen	202
Darstellung. Eigenschaften	203
Verbindungen:	
Magnium und Sauerstoff.	
Bittererde	203
a. Mit Wasser. Bittererdehydrat. Bittererdeauflösung	205
b. Mit Säuren zu Bittererdesalzen	205
c. Mit einigen Erden	207
Magnium und Kohlenstoff. Kohlensäure Bittererde.	
a. Zweidrittel. b. Dreiviertel. c. Vierfüntel. Magnesia alba	207
d. Einfach. e. zweifach	208—210
Magnium und Boron. Boraxsaure Bittererde	211
a. Drittel. b. Einfach. c. Vierdrittel	211
d. Dreifach. e. Sechsfach	212
Magnium und Phosphor.	
A. Unterphosphorigsaure Bittererde	212
B. Phosphorigsaure Bittererde	212
C. Gewöhnlich phosphorsaure Bittererde, a. Drittel. b. Halb	213
D. Halb-Pyrophosphorsaure Bittererde	214
E. Metaphosphorsaure Bittererde	214
Magnium und Schwefel.	
A. Schwefel-Magnium. Gewässertes Schwefelmagnium	214
B. Wässriges Hydrothion-Schwefelmagnium	215
C. Unterschweifigsaure Bittererde	215
D. Schweifigsaure Bittererde	215
E. Unterschweifelsaure Bittererde	215
F. Schwefelsaure Bitterde	216
G. Schwefelkohlenstoff-Schwefelmagnium	218
Magnium und Selen.	
A. Selen-Magnium	219
B. Zweifach-Hydroselen-Bittererde	219
C. Selenigsaure Bittererde	219
D. Selensaure Bittererde	219
Magnium und Iod.	
A. Gewässertes Einfach-Iodmagnium	219
B. Unteriodigsaure Bittererde	219
C. Iodsaure Bittererde	219
Magnium und Brom.	
A. Brom-Magnium	219
B. Unterbromigsaure Bittererde	220
C. Bromsaure Bittererde	220
Magnium und Chlor.	
A. Chlor-Magnium	220
B. Unterchlorigsaure Bittererde	221
C. Chlorsaure Bittererde	221
D. Ueberchlorsaure Bittererde	221
E. Chloriod-Chlormagnium	221
Magnium und Fluor.	
A. Fluor-Magnium	222
B. Flusssaure Boraxbittererde	222
Magnium und Stickstoff.	
A. Salpetrigsaure Bittererde	222
B. Salpetersaure Bittererde	222
C. Kohlensaures Bittererde-Ammoniak	223
D. Boraxsaures Bittererde-Ammoniak	223

	Seite
E. Phosphorigsaures Bittererde-Ammoniak	223
F. Phosphorsaures Bittererde-Ammoniak	223
G. Metaphosphorsaures Bittererde-Ammoniak	225
H. Unterschwefligsaures Bittererde-Ammoniak	225
I. Schwefligsaures Bittererde-Ammoniak	225
K. Schwefelsaures Bittererde-Ammoniak	225
L. Chlor-Magnium-Ammoniak	226
M. Salpetersaures Bittererde-Ammoniak	226
Magnium und Kalium.	
A. Bittererde-Kali	226
B. Kohlensaures Bittererde-Kali	226
C. Boraxsaures Bittererde-Kali	227
D. Unterschwefligsaures Bittererde-Kali	227
E. Schwefelsaures Bittererde-Kali	227
F. Gewässertes Brom-Magnium-Kalium	228
G. Gewässertes Chlormagnium-Kalium	228
Magnium und Natrium.	
A. Bittererde-Natron	228
B. Kohlensaures Bittererde-Natron	228
C. Boraxsaures Bittererde-Natron	229
D. Phosphorsaures Bittererde-Natron	229
E. Metaphosphorsaures Bittererde-Natron	229
F. Schwefelsaures Bittererde-Natron	229
G. Chlor-Magnium-Natrium	230
Magnium und Baryum. Bittererde-Baryt	230
Magnium und Calcium.	
A. Bittererde-Kalk	230
B. Kohlensaurer Bittererde-Kalk	230
C. Gewässerter boraxsaurer Bittererde-Kalk	231
D. Salpetersaurer Bittererde-Kalk	231
E. Kohlensaures Natron	231
Magnium und Magnium	231
Fernere Verbindung	231

CAPITEL VIII. CERIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung	232
Eigenschaften. Atomgewicht	233
Verbindungen:	
Cerium und Sauerstoff.	
A. Ceriumoxydul	233
Ceroxydul-Hydrat Ceroxydulsalze	234—237
B. Ceriumoxyd-Oxydul	238
C. Ceriumoxyd	239
Cerium und Kohlenstoff.	
A. Kohlensaures Ceriumoxydul	240
B. Kohlensaures Ceriumoxyd	240
Cerium und Phosphor.	
A. Phosphor-Cerium	240
B. Phosphorsaures Ceriumoxydul	240
Cerium und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefelcerium	242
B. Anderthalb-Schwefelcerium	242
C. Schwefelcerium-Ceriumoxydul	242
D. Schwefligsaures Ceriumoxydul	242
E. Unterschwefelsaures Ceriumoxydul	242
F. Schwefelsaures Ceriumoxydul	243

	Seite
G. Schwefelsaures Ceriumoxyd-Oxydul	243
H. Schwefelsaures Ceriumoxyd	243
Cerium und Selen.	
A. Selen-Cerium	244
B. Selenigsaures Ceriumoxydul	244
C. Selenigsaures Ceriumoxyd	244
Cerium und Iod. Iodcerium	244
Cerium und Brom.	
A. Brom-Cerium und Hydrobrom-Ceroxydul	244
B. Bromsaures Ceroxydul	245
Cerium und Chlor.	
A. Chlor-Cerium	245
B. Chlorcerium-Ceroxydul	245
C. Gewässertes Anderthalb-Chlorcerium	246
Cerium und Fluor.	
A. Einfach-Fluorcerium	246
B. Anderthalb-Fluorcerium	246
Cerium und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Ceriumoxydul	246
B. Salpetersaures Ceriumoxyd	246
C. Kohlensaures Ceroxydul-Ammoniak	246
D. Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak	246
Cerium und Kalium.	
A. Kohlensaures Ceriumoxydul-Kali	246
B. Kohlensaures Ceroxyd-Kali	247
C. Schwefelsaures Ceriumoxydul-Kali	247
D. Schwefelsaures Ceriumoxyd-Kali	247
Cerium und Natrium	
A. u. B. Oxydul und Oxyd mit kohlensaurem Natron	247
C. u. D. Borax mit Oxyd	247
E. Schwefelsaures Ceroxydul-Natron	248
Cerium und Calcium.	
Kohlensaurer Ceroxydul-Kalk	248
Fernere Verbindung	248

CAPITEL IX. A. LANTHAN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 248
Verbindungen:

Lanthan und Sauerstoff.	
A. Lanthanerde	249
a. Hydrat. b. Salze	250
B. Lanthanhyperoxyd	251
Lanthan und Kohlenstoff. Kohlensaure Lanthanerde	251
Lanthan und Phosphor. Phosphorsaure Lanthanerde	251
Lanthan und Schwefel.	
A. Schwefel-Lanthan	252
B. Schwefelsaure Lanthanerde	252
Lanthan und Brom. Bromsaure Lanthanerde	252
Lanthan und Chlor. Chlorlanthan	252
Lanthan und Stickstoff. Salpetersaure Lanthanerde	252
Lanthan und Kalium. Schwefelsaures Lanthanerde-Kali	253

CAPITEL IX. B. DIDYM.

Didymoxyd	253
Didymosalze	254

	Seite
Schwefelsaures Didymoxyd	254
Salpetersaures Didymoxyd	254

CAPITEL X. YTTRIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	255
Verbindungen:	
Yttererde	256
a. Mit Wasser. Yttererde-Hydrat	257
b. Mit Säuren. Yttererdesalze	258
Yttrium und Kohlenstoff. Kohlensäure Yttererde	259
Yttrium und Boron. Boraxsaure Yttererde	259
Yttrium und Phosphor.	
A. Phosphor-Yttrium	259
B. Phosphorsaure Yttererde	259
Yttrium und Schwefel.	
A. Schwefel-Yttrium	260
B. Schwefligsaure Yttererde	260
C. Unterschweifelsaure Yttererde	260
D. Schwefelsaure Yttererde. a. Drittel. b. Einfach	260
Yttrium und Selen.	
A. Selen-Yttrium	260
B. Selenigsaure Yttererde	261
Yttrium und Iod.	
A. Iod-Yttrium	261
B. Iodsaure Yttererde	261
Yttrium und Brom.	
A. Brom-Yttrium	261
B. Bromsaure Yttererde	261
Yttrium und Chlor.	
Chlor-Yttrium. Salzsäure Yttererde	261
Yttrium und Fluor.	
A. Fluor-Yttrium	262
B. Fluor-Boronyttrium	262
Yttrium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Yttererde	262
B. Kohlensaures Yttererde-Ammoniak	262
Yttrium und Kalium.	
A. Kohlensaures Yttererde-Kali	262
B. Schwefelsaures Yttererde-Kali	262
C. Chlor-Yttrium-Kallum	263
D. Fluor-Yttrium-Kallum	263
Yttrium und Natrium.	
A. Kohlensaures Yttererde-Natron	263
B. In Borax und Phosphorsalz	263
Erbinerde und Terbinerde. Terbiumoxyd.	263

CAPITEL XI. GLYCIUM.

Literatur	265
Geschichte. Darstellung. Eigenschaften	266
Verbindungen:	
Glycium und Sauerstoff.	
Süßerde	266
a. Mit Wasser. Süßerde-Hydrat.	267
b. Mit Säuren. Süßerdesalze. c. Mit Kali und Natron	268

	Seite
Glycium und Kohlenstoff, Kohlensäure Süßerde . . .	268
Glycium und Phosphor.	
A. Phosphor-Glycium	269
B. Unterphosphorigsaure Süßerde	269
C. Phosphorigsaure Süßerde	269
D. Phosphorsaure Süßerde	269
Glycium und Schwefel.	
A. Schwefel-Glycium	269
B. Schwefligsaure Süßerde	269
C. Schwefelsaure Süßerde	269
Glycium und Selen.	
A. Selen-Glycium	270
B. Selenigsaure Süßerde	270
Glycium und Iod. Iod-Glycium	270
Glycium und Brom. Brom-Glycium	270
Gewässertes Brom-Glycium. /	271
Glycium und Chlor. Chlor-Glycium. Salzsäure Süßerde	271
Glycium und Fluor. Fluor-Glycium	272
Glycium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Süßerde	272
B. Kohlensaures Süßerde-Ammoniak	272
Glycium und Kalium.	
A. Süßerde-Kali	272
B. Kohlensaures Süßerde-Kali	273
C. Schwefelsaures Süßerde-Kali	273
D. Fluor-Glycium-Kallum	273
Glycium und Natrium.	
A. Süßerde-Natron	273
B. Kohlensaures Süßerde-Natron	274
Glycium und Lithium	274
Fernere Verbindung	274

CAPITEL XII. ALUMIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung	274
Eigenschaften	275
Verbindungen:	

Alumium und Sauerstoff.

Alaunerde a. Alaunerde-Hydrat.	277
b. Alaunerde-Salze	278
c. Mit Alkalien	279

Alumium und Kohlenstoff. Kohlensäure Alaunerde

Alumium und Boron. Boraxsaure Alaunerde

Alumium und Phosphor.

A. Phosphor-Alumium	280
B. Unterphosphorigsaure Alaunerde	280
C. Phosphorigsaure Alaunerde	280
D. Gewöhnlich phosphorsaure Alaunerde	280
E. Pyrophosphorsaure Alaunerde	281
F. Metaphosphorsaure Alaunerde	282

Alumium und Schwefel.

A. Schwefel-Alumium	282
B. Schwefligsaure Alaunerde	282
C. Unterschweifelsaure Alaunerde	283
D. Schwefelsaure Alaunerde	283

	Seite
Alumium und Selen.	
A. Selen-Alumium	284
B. Hydroselenige Alaunerde	284
C. Selenigsaure Alaunerde	284
D. Dreifach-selensaure Alaunerde	285
Alumium und Brom.	
A. Brom-Alumium. Gewässertes Brom-Alumium	285
B. Bromsaure Alaunerde	285
Alumium und Chlor.	
A. Chlor-Alumium. Gewässertes Chloralumium	285
B. Gewässerte Chloralumium-Alaunerde	286
C. Chlorsaure Alaunerde	287
D. Ueberchlorsaure Alaunerde	287
E. Phosphorwasserstoff-Chloralumium	287
F. Hydrothion-Chloralumium	287
Alumium und Fluor.	
A. Gewässertes Fluor-Alumium	287
B. Fluoralumium-Alaunerde	288
C. Gewässertes Fluor-Boronalumium	288
Alumium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Alaunerde	288
B. Alaunerde-Ammoniak	288
C. Kohlensaures Alaunerde-Ammoniak	288
D. Schwefelsaures Alaunerde-Ammoniak	288
E. Chloralumium-Ammoniak	290
F. Fluoralumium-flusssaures Ammoniak	290
Alumium und Kalium.	
A. Alaunerde-Kali. a. Trocknes. b. Gewässertes. c. Wässriges	290
B. Kohlensaures Alaunerde-Kali	291
C. Schwefelsaures Alaunerde-Kali. Gebrannter Alaun . .	291
Alaungeist. Cubischer Alaun	292
D. Chlor-Alumium-Kalium	293
E. Fluor-Alumium-Kalium	293
Alumium und Natrium.	
A. Alaunerde-Natron	294
B. Alaunerde mit Borax	294
C. Phosphorsaures Alaunerde-Natron	294
D. Alaunerde mit Phosphorsalz	295
E. Schwefelsaures Alaunerde-Natron	295
F. Chlor-Alumium-Natrium	295
G. Fluor-Alumium-Natrium	295
Alumium und Lithium.	
A. Phosphorsaures Alaunerde-Lithon	296
B. Schwefelsaures Alaunerde-Lithon	296
C. Fluor-Alumium-Lithium	296
Alumium und Baryum. Alaunerde-Baryt	296
Alumium und Strontium. Alaunerde-Strontian	296
Alumium und Calcium. Alaunerde-Kalk.	296
Alumium und Magnium.	
A. Alaunerde-Bittererde	297
B. Phosphorsaure Alaunerde-Bittererde	297
C. Schwefelsaure Alaunerde-Bittererde	297
Alumium und Glycium. Alaunerde-Süßerde	298
Fernere Verbindung.	298

CAPITEL XIII. THORIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	299
Verbindungen:	

Thorium und Sauerstoff. Thorerde	299
a. Thorerde-Hydrat. b. Thorerdesalze	300
Thorium und Kohlenstoff. Kohlensaure Thorerde	301
Thorium und Boron. Boraxsaure Thorerde	301
Thorium und Phosphor.	
A. Phosphor-Thorium	301
B. Phosphorsaure Thorerde	301
Thorium und Schwefel.	
A. Schwefel-Thorium	301
B. Schwefelsaure Thorerde	302
Thorium und Brom. Gewässertes Brom-Thorium	303
Thorium und Chlor	
A. Chlor-Thorium	303
B. Chlorthorium-Thorerde	303
Thorium und Fluor. Fluor-Thorium	303
Thorium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Thorerde	304
B. Kohlensaures Thorerde-Ammoniak	304
Thorium und Kallum.	
A. Kohlensaures Thorerde-Kali	304
B. Schwefelsaures Thorerde-Kali	304
C. Brom-Thorium-Kallum	305
D. Chlor-Thorium-Kallum	305
E. Fluor-Thorium-Kallum	305
F. Salpetersaures Thorerde-Kali	305
Thorium und Natrium.	305

CAPITEL XIV. ZIRKONIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen	305
Darstellung. Eigenschaften	306
Verbindungen:	

Zirkonium und Sauerstoff. Zirkonerde	307
a. Zirkonerdehydrat. b. Zirkonerdesalze	310-311
Zirkonium und Kohlenstoff.	
A. Kohlenstoff-Zirkonium	312
B. Kohlensaure Zirkonerde	312
Zirkonium und Boron. Boraxsaure Zirkonerde	312
Zirkonium und Phosphor. Phosphorsaure Zirkonerde	312
Zirkonium und Schwefel.	
A. Schwefel-Zirkonium	312
B. Schweflige Zirkonerde	312
C. Schwefelsaure Zirkonerde	312
Zirkonium und Selen. Selenigsäure Zirkonerde	313
Zirkonium und Brom. Gewässertes Brom-Zirkonium	313
Zirkonium und Chlor.	
A. Chlorzirkonium	314
B. Gewässerte Chlorzirkonium-Zirkonerde	314
Zirkonium und Fluor. Gewässertes Fluorzirkonium	314
Zirkonium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Zirkonerde	314
B. Kohlensaures Zirkonerde-Ammoniak	315

	Seite
C. Schwefelsaures Zirkonerde-Ammoniak	315
D. Chlorzirkonium-Ammoniak	315
Zirkonium und Kalium.	
A. Zirkonerde-Kali	315
B. Kohlensaures Zirkonerde-Kali	315
C. Schwefelsaures Zirkonerde-Kali	315
D. Fluor-Zirkonium-Kalium	316
Zirkonium und Natrium	316
Zirkonium und Calcium. Zirkonerde	317
Zirkonium und Aluminium. Alaunerde	317
Fernere Verbindungen	317

CAPITEL XV. SILICIUM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung	318
Eigenschaften	318
Verbindungen:	

Silicium und Sauerstoff. Kieselerde, Kieselsäure	320
a. Krystallische Kieselerde	320
b. Amorphe Kieselerde	322
α. Kieselerdehydrat β. Wässrige Kieselerde	323
c. Kieselsaure Salze	324
Silicium und Wasserstoff. Wasserstoff-Silicium	326
Silicium und Kohlenstoff. Kohlenstoff-Silicium	326
Silicium und Boron	326
Silicium und Phosphor	326
Silicium und Schwefel.	
A. Schwefel-Silicium	326
B. Schwefelsaure Kieselerde	327
Silicium und Brom. Brom-Silicium	327
Silicium und Chlor.	
A. Chlor-Silicium	327
B. Salzsäure Kieselerde	328
C. Chlor-Schwefel-Silicium	328
Silicium und Fluor.	
A. Fluor-Silicium	329
B. Dreifach-flusssäure Kieselerde	332
Silicium und Stickstoff.	
A. Salpetersaure Kieselerde	334
B. Kieselerde-Ammoniak	334
C. Chlorsilicium-Ammoniak	334
D. Fluorsilicium mit Stickoxyd	334
E. Fluorsilicium-Ammoniak	334
F. Fluorsilicium-flusssäures Ammoniak	334
Silicium und Kalium.	
A. Silicium-Kalium	335
B. Kieselsaures Kali	335
a. Einfach. b. Wässriges. b. Zweifach	335—336
c. Vierfach. d. Kaliglas. e. Achtfach	337—338
f. Achtzehnfach. g. Vierundzwanzigfach	338
C. Kohlensaures Kieselerde-Kali	339
D. Schwefelsiliciumkalium	339
E. Fluor-Siliciumkalium	339
F. Kieselerdehaltiges Fluorkalium	340
G. Stickstoff-Silicium-Kalium	340

	Seite
Silicium und Natrium.	
A. Kieselsaures Natron	340
a. Einfach. b. Dritthalb. c. Dreifach. d. Vierfach	340—341
e. Sechsdreissigfach	342
<i>Glas. Buttelglas, Hellgrünes-, Fenster-, Spiegel- &c.</i>	342
<i>Krystall-, Aventurin-, Rubin-Glas.</i>	345
<i>Zersetzungen des Glases</i>	346
<i>Krystallisirtes oder entglastes Glas.</i>	348
B. Kohlensaures Kieselerde-Natron	349
C. Kieselerde in Borax	349
D. Kieselerde in Phosphorsalz	349
E. Fluor-Siliciumnatrium	349
F. Kieselerde-haltendes Fluornatrium	350
G. Kali-Natron-Wasserglas	350
Silicium und Lithium. Fluor-Siliciumlithium.	350
Silicium und Barium.	
A. Kieselsaurer Baryt	350
B. Fluor-Siliciumbaryum	350
Silicium und Strontium.	
A. Kieselsaurer Strontian	351
B. Fluor-Siliciumstrontium	351
C. Kieselsaures Strontian-Kali	351
Silicium und Calcium.	
A. Kieselsaurer Kalk. a. Halb b. Einfach. c. Anderthalb	351
d. Zweifach. e. Dreifach	352
<i>Wassermörtel</i>	352
A. Fetter Kalk mit Cäment	353
B. Gemenge des Kalksteins mit Kieselerde	353
B. Borax- und kiesel-saurer Kalk	355
C. Fluor-Siliciumcalcium	355
D. Kieselsaures Kalk-Kali	355
E. Kieselsaures Kalk-Natron	356
Silicium und Magnium.	
A. Kieselsaure Bittererde. a. Halb. <i>Chrysolith</i> und <i>Olivin</i> . —	
<i>Villarsit</i> . b. Zweidrittel. <i>Serpenthin</i> , <i>Ophit</i> , <i>Te-</i>	
<i>weytlith</i> , <i>Hydrophit</i>	356—357
c. Dreiviertel. <i>Antigorit</i> , <i>Schillerspath</i> . d. Einfach.	
<i>Asbest von Koruk</i> . <i>Pikrosmin</i> . <i>Pikrophyll</i> , <i>Aphrodit</i> .	
<i>Neolith</i> . e. Fünfviertel. <i>Talk</i>	358—360
f. Vierdrittel. <i>Speckstein</i> . g. Anderthalb. <i>Meer-</i>	
<i>schaum</i>	360—361
B. Fluor-Silicium-Magnium	361
C. Kieselsaure Bittererde mit Fluormagnium. <i>Chondroit</i> .	361
D. Kieselsaurer Bittererde-Kalk	362
a. Halb. <i>Batrachit</i> . b. Einfach. <i>Augit</i> , <i>Diopsid</i> , <i>Dial-</i>	
<i>lag</i> , <i>Hypersthen</i> , <i>Vanad-Bronzit</i> . c. Sechsfünftel.	
<i>Hornblende</i> , <i>Amphibol</i> . <i>Tremolit</i> . <i>Strahlstein</i> . <i>Anto-</i>	
<i>phyllit</i> . <i>Gemeine Hornblende</i> . <i>Gemeiner Asbest</i> 362—366	
d. Anderthalb kiesel-saurer Bittererde-Kalk	367
Silicium und Cerium. Halbkieselsaures Cerit-Oxydul . .	367
Silicium und Yttrium.	
A. Kieselsaure Yttererde. a. Drittel. <i>Gadolinit</i> . b. Halb.	
<i>Glasiger Gadolinit</i>	368
B. Fluor-Silicium-Yttrium	368
Silicium und Glycium.	
A. Kieselsaure Süßerde. <i>Penakit</i>	368
B. Fluor-Silicium-Glycium	369
C. Kieselsaurer Süßerde-Kalk. <i>Leukophan</i>	369

	Seite
Silicium und Aluminium.	
A. Kieselsaure Alaunerde. a. Halb. <i>Kollyrit</i> , <i>Opalin-Allophan</i>	369
b. Zweidrittel. <i>Staurolith</i> . c. Einfach. <i>Andalusit</i> und <i>Chiasolith</i>	369—370
<i>Cyanit</i> , <i>Fibrolith</i> , <i>Sillimanit</i> , <i>Miloschin</i> , <i>Kollyrit</i> , <i>Allophan</i> , <i>Bolus</i>	371
d. Anderthalb. α) Trocken. <i>Bucholzit</i> u. <i>Xenolith</i> . β) Gewässert. <i>Wörthit</i> , <i>Pholerit</i>	371—372
e. Zweifach. α) Trocken. <i>Bamlit</i> . β) Gewässert. <i>Thon</i> , <i>Porcellanthon</i> , <i>Steinmark</i> , <i>Halloyt</i> , <i>Bol</i>	372—374
f. Dreifach. <i>Razoumoffskin</i> . g. Vierfach. <i>Nakrit</i> , <i>Agalmatolith</i> , <i>Cimolitt</i> , <i>Kaolin</i> . h. Achtfach. <i>Malthacit</i> , <i>Thonwaaren</i>	375
B. Kieselsaure Alaunerde mit Fluorsilicium &c. <i>Topas</i> , <i>Pyknit</i>	376
C. Verbindungen der kieselsauren Alaunerde mit kieselsaurem Kali, Natron, Lithon &c.	376
a. 7—10 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Pennin</i> . β) <i>Engl. Seifenstein</i>	376—377
b. 6 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Fornacit</i> . β) <i>Steatit von Snarum</i> . γ) <i>Pyrosklerit</i> . δ) <i>Humboldtilith</i> , <i>Sarkolith</i> . ε) <i>Saponit</i> ζ) <i>Loganit</i>	377—378
c. 5 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Ripidolith</i> . β) <i>Chonikrit</i>	378
d. 4 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Chlorit</i> . β) <i>Magnesia-Glimmer</i> . γ) <i>Orthit</i>	379—381
e. 3 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Gehlenit</i> . β) <i>Euklas</i> . γ) <i>Vesuvian</i> , <i>Isokras</i> . δ) <i>Granat</i> . ε) <i>Allanit</i> , <i>Cerin</i> . ζ) <i>Beryll</i> , <i>Smaragd</i> , <i>Davidsonit</i>	381—383
f. 2 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) <i>Algerit</i> . β) <i>Prehnit</i> . γ) einaxiger <i>Magnesiaglimmer</i> . δ) <i>Tachylit</i>	383—384
g. 3 At. stärkere Basis auf 2 At. Alaunerde.	
α) <i>Epidot</i> . 1. <i>Kalkepidot</i> , <i>Zoisit</i> . 2. <i>Eisenepidot</i> , <i>Pistacit</i> . 3. <i>Manganepidot</i> . β) <i>Mejonit</i> . γ) <i>Wassit</i> , <i>Triklasit</i> . δ) <i>Phakolit</i>	384—385
h. 1 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.	
α) 1. <i>Kaliverbindung</i> . 2. <i>Natronverbindung</i> . 3. <i>Elaeolith</i> , <i>Nephelin</i> . 4. <i>Wernerit</i> , <i>Skapolith</i> . 5. <i>Anorthit</i> . 6. <i>Praseolith</i> . 7. <i>Thomsonit</i> , <i>Comptonit</i>	385—388
β) 1. <i>Jolith</i> , <i>Dichroit</i> , <i>Cordierit</i> &c. 2. <i>Barsowit</i> . 3. <i>Esmarkit</i> . 4. <i>Fahlunit</i> . 5. <i>Brevicit</i> . 6. <i>Wasserhaltender Jolith</i> . 7. <i>Mesol</i>	388—389
γ) 1. <i>Ryakolith</i> . 2. <i>Labrador</i> . 3. <i>Pinit</i> . 4. <i>Natrolith</i> , <i>Natron-Mesotyp</i> . 5. <i>Skolezit</i> , <i>Kalk-Mesotyp</i> . 6. <i>Mesolith</i>	389—392
δ) <i>Sericit</i> ε) 1. <i>Leucit</i> . 2. <i>Andesin</i> . 3. <i>Analcim</i> . 4. <i>Ledererit</i> . 5. <i>Caporcinant</i> . 6. <i>Lomonit</i> . 7. <i>Chabasit</i>	392—394
ζ) 1. <i>Feldspath</i> , <i>Orthoklas</i> . 2. <i>Albit</i> . 3. <i>Epistilbit</i> . 4. <i>Stilbit</i> , <i>Desmin</i> . η) <i>Baulit</i>	394—397
i. 3 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.	
α) <i>Oligoklas</i> , <i>Natronspodumen</i> . β) <i>Spodumen</i> , <i>Triphan</i> . γ) <i>Petalit</i> . δ) <i>Gismondin</i> , <i>Zeagonit</i> . ε) <i>Harmotom</i> , <i>Kreuzstein</i> . <i>Kali-Harmotom</i> , <i>Philipsit</i> . ζ) <i>Barytharmotom</i> . η) <i>Brewsterit</i> . θ) <i>Blätterzeolith</i>	397—399
k. 2 At. stärkere Basis auf 3 At. Alaunerde.	
<i>Dephanit</i>	400
l. 1 At. stärkere Basis auf 2—2½ At. Alaunerde.	
<i>Emerylith</i> , <i>Kastor</i> und <i>Pollux</i>	400—401

	Seite
m. 1 At. stärkere Basis auf 3 At. Alaunerde.	
a) Zueiaxiger Glimmer. Paragonit. Margarodit.	
Nephrit. β) Damourit.	401—403
n. 1 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.	
Agalmatolith	473
D. Verbindungen kieselaurer Alaunerde-Doppelsalze mit	
kohlenborax- oder schwefelsauren Salzen, oder mit Schwefel-Chlor- oder Fluor-Metallen.	
a. Verbindungen mit kohlen-sauren Salzen. α) Cancrinit.	
β) Amphilogit oder Didrimit	403—404
b. Verbindungen mit boraxsauren Salzen. α) Axinit.	
β) Turmalin, Schörl	404—407
c. Verbindungen mit schwefelsauren Salzen. α) Itnerit.	
β) Nosean, Nosin, Spinellan. γ) Natron-Hauyn. Kali-Hauyn. Lasurstein. Künstlicher Ultramarin. Grüner Ultramarin.	407—411
d. Verbindungen mit Chlormetallen. α) Sodalith. β) Porcellanspath	411
e. Verbindungen mit Fluormetallen. α) Lithonglimmer.	
Lepidolith. β) Xanthophyllit	411—412
Silicium und Thorium. Kiesel-saure Thorerde. Thorit.	412
Silicium und Zirkonium.	
A. Kiesel-saure Zirkonerde. Zirkon, Hyacinth	413
B. Fluor-Silicium-Zirkonium	413
C. Kiesel-saures Zirkonerde-Kali	413
D. Kiesel-saurer Zirkonerde-Kalk. Endialyt. Oerstedt	413
Fernere Verbindungen	413

CAPITEL XVI. TITAN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 414—416
Verbindungen:

Titan und Sauerstoff	
A. Titanoxydul	416
B. Titanoxyd. Titansäure	418
Natürliche Titansäure: a. Rutil, Titanschörl. b. Anatas.	
c. Brookit	421
Künstliche Titansäure: a. Titansäurehydrat. b. Titan-	
oxydsalze c. Titansaure Salze.	422—423
Titan und Phosphor.	
A. Phosphortitan	423
B. Phosphorigsaures Titanoxyd	423
C. Phosphorsaures Titanoxyd	423
Titan und Schwefel.	
A. Schwefel-Titan	424
B. Schwefligsaures Titanoxyd	425
C. Schwefelsaures Titanoxyd. a. Basisches. b. Saures	425
Titan und Chlor.	
A. Einfach-Chlortitan	425
B. Anderthalb-Chlortitan	425
C. Zweifach-Chlortitan	426
D. Chlortitan-Phosphorwasserstoff	427
E. Chlortitan-Hydrochlor-Phosphorwasserstoff	427
F. Chlorschwefel-Chlortitan	428
Titan und Fluor.	
A. Fluor-Titan. Zweifach-fluss-saures Titanoxyd	428
B. Fluortitan-Titanoxyd	429
C. Dreifach-fluss-saures Titanoxyd. Warwikit	429

	Seite
Titan und Stickstoff.	
A. Dreifünftel-Stickstoff-Titan	429
B. Zweidrittel-Stickstoff-Titan	429
C. Einfach-Stickstoff-Titan	430
D. Salpetersaures Titanoxyd	431
E. Titansaures Ammoniak	431
F. Cyan-Stickstoff-Titan	431
G. Kohlensaures Titanoxyd-Ammoniak	432
H. Chlortitan-Ammoniak	432
I. Fluortitan-flusssaures Ammoniak	433
Titan und Kalium.	
A. Titansaures Kali	433
B. Kohlensaures Titanoxyd-Kali	434
C. Schwefelsaures Titanoxyd-Kali	434
D. Fluor-Titankalium und flusssaures Titankali	434
Titan und Natrium.	
A. Titansaures Natron	435
B. Kohlensaures Titanoxyd-Natron	435
C. Titanoxyd in Borax aufgelöst	435
D. Glas aus Titanoxyd mit Phosphorsalz	435
E. Fluor-Titan-Natrium	435
Titan und Calcium. Fluortitan-Calcium	435
Titan und Magnium. Fluortitan-Magnium	436
Titan und Zirkonium. Titansaure Zirkonerde. <i>Polymignyt.</i> <i>Aeschynit</i>	436
Titan und Silicium.	
A. Titan und kieselsaures Kali	436
B. Titan und kieselsaurer Kalk	436
Fernere Verbindungen	437

CAPITEL XVII. TANTAL.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 437—438
Verbindungen:

Tantal und Sauerstoff.	
A. Tantallge Säure	438
B. Tantalsäure. a. Mit Wasser. Tantalsäurehydrat. b. Mit Säuren. c. Mit Salzbasen. Tantalsäure Salze	440—441
Tantal und Boron. Boraxsaure Tantalsäure	441
Tantal und Phosphor. Phosphorsaure Tantalsäure	441
Tantal und Schwefel.	
A. Schwefel-Tantal	442
B. Schwefelsaure Tantalsäure	442
Tantal und Chlor.	
A. Chlor-Tantal	443
B. Tantalsaures Dreifach-Chlortantal	443
C. Salzsäure Tantalsäure	443
Tantal und Fluor.	
A. Fluor-Tantal	444
B. Basisch-flusssaure Tantalsäure	444
C. Saure flusssaure Tantalsäure	444
Tantal und Stickstoff.	
A. Tantalsaures Ammoniak	445
B. In kohlensaurem Ammoniak	445
C. Fluortantal-flusssaures Ammoniak	445

	Seite
Tantal und Kalium.	
A. Tantalisaures Kali	445
B. Schwefelsaures Tantalisaure-Kali	446
C. Fluor-Tantalkalium	446
Tantal und Natrium.	
A. Tantalisaures Natron	446
B. Mit Borax	447
C. In Phosphorsalz	447
D. Fluor- und Tantalnatrium	447
Tantal und Calcium.	
A. Tantalisaurer Kalk	447
B. Flusssaurer Tantalisaure-Kalk	447
Tantal und Magnium. Flusssaure Tantalisaure-Bittererde	447
Tantal und Yttrium. a. <i>Fergusonit</i> . b. <i>Yttererdetantalit</i> . c. <i>Euxenit</i>	447—448
Tantal und Thorium. <i>Pyrochlor</i>	449
Tantal und Aluminium. Tantalisaure Alaunerde	449
Fernere Verbindungen	449

CAPITEL XVIII. NIOB.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 449
Verbindungen:

Niob und Sauerstoff. Niobsäure	450
a. Mit Wasser. Niobsäurehydrat. b. Mit Säuren. c. Mit Salzbasen	451—452
Niob und Schwefel.	
A. Schwefelnio	452
B. Basisch-schwefelsaure Niobsäure	453
Niob und Chlor. Chlornio	453
Niob und Kalium. Niobsaures und kohlenisaures Kali	453
Niob und Natrium. Niobsaures Natron.	
a. Einfach. b. Saures niobsaures Natron. c. Mit Borax. d. In Phosphorsalz	453—454
Niob und Yttrium. <i>Samarskit</i>	454

CAPITEL XIX. PELOP.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 455
Verbindungen:

Pelop und Sauerstoff. Pelopsäure	455
a. Mit Wasser. Pelopsäurehydrat. b. Mit Säuren. c. Mit Salzbase	456
Pelop und Schwefel.	
A. Schwefelpelop	457
B. Basisch-schwefelsaure Pelopsäure	457
Pelop und Chlor. Chlorpelop	457
Pelop und Kalium. Saures pelopsaures Kali	457
Pelop und Natrium. Pelopsaures Natron	458
a. Einfach. b. Saures pelopsaures Natron. c. Mit Borax. d. Mit Phosphorsalz	458

	Seite
CAPITEL XX. SCHEEL. (<i>Tungsteinmetall, Wolfram.</i>)	
Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	459
Verbindungen:	
Scheel und Sauerstoff	460
A. Scheelsuboxydul. Braunes Scheeloxyd	460
B. Scheelsuboxyd. Blaues Scheeloxyd	460
C. Scheelsäure	461
a. Mit Wasser. b. Mit Säuren. c. Mit Salzbasen. <i>Tungstates</i>	463
Scheel und Phosphor. Phosphorscheel.	
A. Viertel	467
B. Zweidrittel	467
Scheel und Schwefel.	
A. Schwefelscheel. a. Zweifach. <i>Wolframsulfuret</i> . b. Dreifach. <i>Wolframschwefel</i>	467—468
B. Scheelsaures Dreifach-Schwefelscheel	469
C. Schwefelsaure Scheelsäure	469
Scheel und Brom.	
A. Zweifach-Bromscheel	469
B. Fünfhalf Bromscheel	469
C. Scheelsuboxyd-Bromscheel	469
D. Scheelsaures Bromscheel	469
E. Zweifach-scheelsaures Bromscheel	470
Scheel und Chlor.	
A. Chlorscheel. a. Zweifach. b. Dreifach. c. Fünfhalf	471
B. Seelensaures Chlorscheel	472
C. Salzsäure Scheelsäure	472
Scheel und Fluor. Fluor-Scheel. Flusssäure Scheelsäure	472
A. Stickstoff-Scheel	473
B. Salpetersäure Scheelsäure	473
C. Stickstoffscheel-Amidscheel	473
D. Stickstoffscheel-Amid, Scheel mit Scheeloxyd	474
E. Scheelsaures Ammoniak. a. Einfach. b. Zweifach	474
F. Dreifach-Schwefelscheel-Hydrothion-Ammoniak	475
G. Fluorscheel-flusssäures Ammoniak	475
Scheel und Kalium.	
A. Scheelsaures Kali a. Einfach. b. Saures. c. Uebersaures	475—476
C. Dreifach-Schwefelscheelkalium. Scheelsaures Kali - Ammoniak	477
D. Dreifach-Schwefelscheelkalium mit Salpeter	477
Scheel und Natrium.	
A. Scheelsaures Natron. a. Einfach. b. Zweifach	477—478
C. Scheelsäure mit Borax	479
D. Mit Phosphorsalz	479
E. Zweifach-Schwefelscheelnatrium	479
F. Dreifach-Schwefelscheelnatrium	479
Scheel und Lithium. Scheelsaures Lithion.	
a. Einfach. b. Zweifach	479
Scheel und Baryum.	
A. Scheelsaurer Baryt. a. Einfach. b. Zweifach	479
B. Dreifach-Schwefelscheel-Baryum	480
Scheel und Strontium.	
A. Scheelsaurer Strontian. a. Einfach. b. Zweifach	480
B. Dreifach-Schwefelscheelstrontium	481
Scheel und Calcium.	
A. Scheelsaurer Kalk	481
B. Dreifach-Schwefelscheelcalcium	481

	Seite
Scheel und Magnium.	
A. Scheelsaure Bittererde	481
B. Dreifach-Schwefelscheelmagnium	482
Scheel und Cerium. Dreifach-Schwefelscheel-Cerium . .	482
Scheel und Yttrium. Scheelsaure Yttererde	482
Scheel und Aluminium. Scheelsaure Alaunerde	482
Scheel und Thorium. Scheelsaure Thorerde	482
Scheel und Tantal. Scheelhaltige tantalige Säure	482
Scheel und Scheel	
A. Scheelsaures Scheelsuboxydul-Kali	482
B. Dreifach-Schwefelscheelkalium mit scheelsaurem Kali	482
C. Fluor-Scheelkalium mit scheelsaurem Kali	483
D. Scheelsaures Scheelsuboxydul-Natron	483
E. Fluor-Scheelnatrium mit scheelsaurem Natron	484
Fernere Verbindung.	484

CAPITEL XXI. MOLYBDÄN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften	485
Verbindungen:	

Molybdän und Sauerstoff	486
A. Molybdänoxydul. Molybdänsesquioxid	486
B. Molybdänoxyd. a. Mit Wasser. Molybdänoxydhydrat	488
<i>Wässriges Molybdänoxyd.</i> b. Mit Säuren zu Molybdän-	
oxydsalzen	489
<i>Olivengrünes Oxyd. — Blaues Oxyd.</i>	490
Zweifach-molybdänsaures Molybdänoxyd	491
C. Molybdänsäure	491
a. Mit Wasser. b. Mit stärkeren Säuren. c. Die molybdän-	
sauren Salze, Molybdates	492—493
Molybdän und Boron.	
A. Boraxsaures Molybdänoxydul	494
B. Boraxsaures Molybdänoxyd	494
C. Boraxsaure Molybdänsäure	494
Molybdän und Phosphor.	
A. Phosphor-Molybdän	494
B. Phosphorsaures Molybdänoxydul	494
a. Einfach. b. Saures	494
C. Phosphorsaures Molybdänoxyd	494
D. Phosphorsaure Molybdänsäure	495
Molybdän und Schwefel.	
A. Zweifach-Schwefelmolybdän	495
B. Dreifach-Schwefelmolybdän	495
C. Vierfach-Schwefelmolybdän	497
D. Schwefelsaures Molybdänoxydul	498
E. Schwefelsaures Molybdänoxyd	498
F. Schwefelsaure Molybdänsäure	499
Molybdän und Iod.	
A. Gewässertes Einfach-Iodmolybdän	499
B. Gewässertes Zweifach-Iodmolybdän	499
Molybdän und Chlor.	
A. Einfach-Chlormolybdän	499
B. Zweifach-Chlormolybdän	500
C. Gewässertes Molybdänoxyd-Zweifach-Chlormolybdän	500
D. Molybdänsaures Dreifach-Chlormolybdän	500
E. Salzsäure Molybdänsäure	501

	Seite
Molybdän und Fluor.	
A. Gewässertes Einfach-Fluormolybdän	501
B. Gewässertes Zweifach-Fluormolybdän	501
C. Gewässertes Dreifach-Fluormolybdän	501
Molybdän und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Molybdänoxydul	502
B. Salpetersaures Molybdänoxyd	502
C. Salpetersaure Molybdänsäure	502
D. Molybdänsaures Ammoniak, a. Einfach, b. Zweifach	502
c. Dreifach, d. Vierfach, e. Uebersaures	503
E. Kohlensaures Molybdänoxydul-Ammoniak	504
F. Kohlensaures Molybdänoxyd-Ammoniak	504
G. Phosphorsaures Molybdänoxydul-Ammoniak	504
H. Dreifach-Schwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak	504
I. Vierfach-Schwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak	505
K. Salzaures Molybdänoxydul-Ammoniak	505
L. Salzaures Molybdänoxyd-Ammoniak	505
M. Einfach-Fluormolybdän-Ammonium	505
N. Zweifach-Fluormolybdän-Ammonium	505
Molybdän und Kalium.	
A. Molybdänsaures Kali	505
B. Kohlensaures Molybdänoxyd-Kali	507
C. Dreifach - Schwefelmolybdän - Kalium, a. Einfach-saures	507
b. Zweifach-saures	507
D. Vierfach-Schwefelmolybdänkalium	508
E. Schwefelsaures Molybdänoxydkali	508
F. Einfach-Chlormolybdänkalium	509
G. Einfach-Fluormolybdänkalium	509
H. Zweifach-Fluormolybdänkalium	509
I. Dreifach-Schwefelmolybdänkalium	509
Molybdän und Natrium.	
A. Molybdänsaures Natron, a. Einfach, b. Zweifach, c. Dreifach	509
B. Kohlensaures Molybdän-Natron	510
C. Mit Borax	510
D. Mit Phosphorsalz	510
E. Dreifach-Schwefelmolybdännatrium, a. Einfach, b. Zweifach	510
F. Vierfach-Schwefelmolybdännatrium	510
G. Einfach-Fluormolybdännatrium	510
H. Zweifach-Fluormolybdännatrium	510
Molybdän und Lithium.	
A. Dreifach-Schwefelmolybdänlithium	510
B. Vierfach-Schwefelmolybdänlithium	511
Molybdän und Baryum.	
A. Molybdänsaurer Baryt, a. Halb, b. Einfach	511
B. Dreifach-Schwefelmolybdänbaryum	512
C. Vierfach-Schwefelmolybdänbaryum	512
Molybdän und Strontium.	
A. Molybdänsaurer Strontian	512
B. Dreifach-Schwefelmolybdänstrontium	512
C. Vierfach-Schwefelmolybdänstrontium	512
Molybdän und Calcium.	
A. Molybdänsaurer Kalk	512
B. Dreifach-Schwefelmolybdäncalcium	512
C. Vierfach-Schwefelmolybdäncalcium	512
Molybdän und Magnium.	
A. Molybdänsaure Bittererde	513
B. Dreifach-Schwefelmolybdänmagnium	513
C. Vierfach-Schwefelmolybdänmagnium	513

	Seite
Molybdän und Cerium.	
A. Molybdänsaures Ceroxydul	513
B. Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelcerium	513
C. Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelcerium	513
D. Vierfach-Schwefelmolybdän, Einfach- und Anderthalb-Schwefelcerium	513
Molybdän und Yttrium.	
A. Molybdänsaure Yttererde	513
B. Dreifach-Schwefelmolybdänyttrium	513
C. Vierfach	514
Molybdän und Glycium. A. Dreifach-Schwefelmolybdänglycium. B. Vierfach-schwefelmolybdänglycium	514
Molybdän und Alumium	514
Molybdän und Thorium	514
Molybdän und Silicium.	
A. Kieselsaures Molybdänoxydul	514
B. Kieselsaures Molybdänoxyd	514
C. Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxydul	514
D. Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxyd	514
E. Flusssaure Kieselerde-Molybdänsäure	514
Molybdän und Scheel.	
A. Scheelsaures Molybdänoxyd	515
B. Basisch scheelsaures Molybdänoxyd-Ammoniak	515
Molybdän und Molybdän	515
Fernere Verbindungen	515

CAPITEL XXII. VANAD.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 516—517
Verbindungen:

Vanad und Sauerstoff.	
A. Vanadsuboxyd	517
B. Vanadoxyd, a. Mit Wasser. b. Mit Säuren. c. Mit Salzen	518
Oxydationsstufen zwischen Vanadoxyd und Vanadsäure.	
1. <i>Purpurfarbiges Vanadoxyd</i> . 2. <i>Grünes</i> . 3. <i>Gelbgrünes</i> .	
4. <i>Pomeranzengelbes</i>	520
C. Vanadsäure. a. Mit Wasser. b. Mit Säuren. c. Mit Salzbasen	520—523
D. Uebervanadsäure	524
Vanad und Boron	524
Vanad und Phosphor.	
A. Phosphorvanad	524
B. Phosphorsaures Vanadoxyd	524
C. Phosphorsaure Vanadsäure	525
Vanad und Schwefel. A. Zweifach-Schwefelvanad.	525
B. Dreifach-Schwefelvanad. — Sulfovanad &c.	526
C. Schwefelsaures Vanadoxyd	527
D. Schwefelsaure Vanadsäure	528
E. Boraxsaures Zweifach-Schwefelvanad	528
Vanad und Iod	528
Vanad und Brom	528
Vanad und Chlor.	
A. Wässriges Zweifach-Chlorvanad. a. Blau. b. Braun	529
B. Dreifach-Chlorvanad	529
Vanad und Fluor.	
A. Zweifach-Fluorvanad	830
B. Dreifach-Fluorvanad	830
Vanad und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Vanadoxyd	830

	Seite
B. Salpetersaure Vanadsäure	530
C. Vanadigsaures Ammoniak	530
D. Untervanadsaures Ammoniak	531
E. Vanadsaures Ammoniak	531
F. Kohlensaures Vanadoxyd-Ammoniak	532
G. Zweifach-Schwefelvanad-Hydrothion-Ammoniak	532
H. Dreifach " " " " " "	532
I. Basisches Hydrobrom-Vanadoxyd-Ammoniak	532
K. Basisch salzsaures Vanadoxyd-Ammoniak	532
L. Dreifach-Chlorvanad-Ammoniak	532
Vanad und Kalium.	
A. Vanadigsaures Kali	532
B. Untervanadigsaures Kali	533
C. Vanadsaures Kali	533
D. Kohlensaures Vanadoxyd-Kali	534
E. Zweifach-Schwefelvanadkalium	534
F. Dreifach-Schwefelvanadkalium	534
G. Schwefelsaures Vanadoxydkali	534
H. Schwefelsaures Vanadsäure-Kali	534
I. Zweifach-Fluorvanad-Kalium	534
Vanad und Natrium.	
A. Vanadsaures Natron	534
B. In Borax	534
C. Phosphorsaures Vanadsäure-Natron	534
D. Zweifach-Fluorvanadnatrium	534
Vanad und Lithium.	535
Vanad und Baryum	535
A. Vanadsaurer Baryt	535
B. Dreifach-Schwefelvanadbaryum	535
Vanad und Strontium.	
A. Vanadsaurer Strontian	535
B. Dreifach-Schwefelvanadstrontium	535
Vanad und Calcium.	
A. Vanadsaurer Kalk	536
B. Dreifach-Schwefelvanadcalcium	536
Vanad und Magnium. Vanadsäure Bittererde	536
Vanad und Yttrium	536
Vanad und Glycium	536
Vanad und Aluminium	536
Vanad und Thorium	536
Vanad und Zirkonium	536
Vanad und Silicium.	
A. Kieselsaures Vanadoxyd	536
B. Phosphorsaure Vanadsäure mit phosphorsaurer Kieselerde	537
C. Flusssaures Kieselerde-Vanadoxyd	537
D. Flusssaure Kieselerde-Vanadsäure	537
Vanad und Scheel.	
A. Scheelsaures Vanadoxyd	537
B. Schwefelmolybdän-Vanad	537
Vanad und Molybdän	537
Fernere Verbindungen	547

CAPITEL XXIII. CHROM.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 538—539
 Verbindungen:

Chrom und Sauerstoff.	
A. Chromoxydul	539
B. Chromoxyd-Oxydul	540

	Seite
C. Chromoxyd	540
<i>Braunes Chromoxyd oder chromsaures Chromoxyd</i>	546
C. Chromsäure	548
D. Ueberchromsäure	552
Chrom und Kohlenstoff	552
Chrom und Boron	553
Chrom und Phosphor.	
A. Halbphosphor-Chrom	553
B. Phosphorsaures Chromoxydul	553
C. Phosphorigsaures Chromoxyd	553
D. Phosphorsaures Chromoxyd	554
E. Pyrophosphorsaures Chromoxyd	554
F. Metaphosphorsaures Chromoxyd	554
Chrom und Schwefel.	
A. Schwefelchrom	554
B. Schwefelsaures Chromoxydul	555
C. Schwefligsaures Chromoxyd	555
D. Unterschwefelsaures Chromoxyd	555
E. Schwefelsaures Chromoxydul	555
F. Schwefelsaures Chromoxyd	555
G. Braunes schwefelsaures Chromoxyd	558
H. Schwefelsaure Chromsäure	559
I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelchrom	559
Chrom und Iod	559
Chrom und Brom.	
A. Mit Einfach-Chlorchrom	560
B. Anderthalb-Bromchrom	560
C. Bromsaures Chromoxyd	560
Chrom und Chlor.	
A. Einfach-Chlorchrom	560
B. Anderthalb-Chlorchrom	561
C. Chromoxyd-Anderthalb-Chlorchrom	563
D. Chromsaures Dreifach-Chlorchrom	564
E. Wässrige salzsaure Chromsäure	566
Chrom und Fluor.	
A. Einfach-Fluorchrom	566
B. Anderthalb-Fluorchrom	566
C. Das braune Oxydhydrat mit wässriger Flusssäure	567
D. Dreifach-Fluorchrom	567
E. Flusssäure Chromsäure	568
Chrom und Stickstoff.	
A. Stickstoff-Chrom	568
B. Salpetersaures Chromoxyd	568
C. Braunes salpetersaures Chromoxyd	568
D. Salpetersaure Chromsäure	569
E. Chromoxyd-Ammoniak	569
F. Chromsaures Ammoniak	569
G. Kohlensaures Chromoxyd-Ammoniak	571
H. Dreifach-Schwefelchrom-Hydrothionammoniak	571
I. Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniak	571
K. Dreifach-Fluorchrom-Ammoniak	572
L. Anderthalb-Fluorchrom-flusssäures Ammoniak	572
M. Chromsaures Salmlak	572
Chrom und Kallum.	
A. Chromoxydkall	572
B. Chromsaures Kall	572
C. Kohlensaures Chromoxyd-Kall	574
D. Pyrophosphorsaures Chromoxyd-Kall	575
E. Dreifach-Schwefelchromkallum	575

	Seite
F. Schwefelsaures Chromoxydul-Kali	575
G. Schwefelsaures Chromoxyd-Kali	575
H. Schwefel und chromsaures Kali	577
I. Chromsaures Chlorkalium	578
K. Anderthalb-Fluorchromkalium	578
L. Zweifach-chromsaures Kali mit salpetersaurem Kali	578
Chrom und Natrium.	
A. Chromoxyd-Natron	578
B. Chromsaures Natron	578
C. In Borax	579
D. In Phosphorsalz	579
E. Schwefelsaures Chromoxyd-Natron	579
F. Chromsaures Chloratrium	579
G. Anderthalb-Fluorchromnatrium	579
H. Chromsaures Natron-Kali	579
I. Schwefelchromsaures Natron-Kali	579
Chrom und Lithium	580
Chrom und Baryum	580
Chrom und Strontium	580
Chrom und Calcium	580
A. Chromoxyd-Kalk	580
B. Chromsaurer Kalk	581
C. Chromsaures Kalk-Kali	581
D. Chromsaures Chlorcalcium	581
Chrom und Magnium.	
A. Chromoxyd-Bittererde	581
B. Chromsaure Bittererde	581
C. Chromsaures Chlormagnium	581
D. Chromsaures Bittererde-Kali	581
Chrom und Cerium	582
Chrom und Yttrium	582
Chrom und Glycium	582
Chrom und Aluminium	582
Chrom und Thorium	583
Chrom und Silicium.	
A. Chromsaure Kieselerde	583
B. Fluor-Siliciumchrom	583
C. Chromsaures Kali mit Glas	583
Chrom und Scheel	583
Chrom und Molybdän.	
A. Chromsaures Molybdänoxyd	583
B. Chromsaure Molybdänsäure	583
C. Molybdänsaures Chromoxyd	583
D. Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelchrom	584
E. Vierfach	584
Chrom und Vanad	584
Fernere Verbindung	584

CAPITEL XXIV. URAN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 583—584
 Verbindungen des Urans:

Uran und Sauerstoff.

A. Uransuboxyd	585
B. Uranoxydul	586
C. Schwarzes Uranoxyd-Oxydul	587
D. Grünes Uranoxyd-Oxydul	588
E. Uranoxyd	593

	Seite
Uran und Kohlenstoff.	
A. Kohlensaures Uranoxydul	595
B. Kohlensaures Uranoxyd	595
Uran und Boron.	596
Uran und Phosphor.	
A. Phosphorsaures Uranoxydul	596
B. Phosphorsaures Uranoxyd	596
Uran und Schwefel.	
A. Einfach-Schwefeluran	598
B. Schwefligsaures Uranoxydul	599
C. Schwefligsaures Uranoxyd	599
D. Schwefelsaures Uranoxydul	599
E. Schwefelsaures Uranoxyd-Oxydul	601
F. Schwefelsaures Uranoxyd	601
G. Schwefelkohlenstoff-Anderthalb-Schwefeluran	602
Uran und Selen	602
Uran und Iod.	
A. Einfach-Ioduran	602
B. Iodsaures Uranoxydul	602
C. Iodsaures Uranoxyd	602
Uran und Boron.	
A. Einfach-Bromuran	603
B. Brom-Uranoxydul	603
C. Bromsaures Uranoxyd	603
Uran und Chlor.	
A. Dreiviertel-Chloruran	604
B. Einfach-Chloruran	604
C. Salzsaures Uranoxyd-Oxydul	605
D. Chlor-Uranoxydul	605
E. Einfach-salzsaures Uranoxyd	605
F. Chlorsaures Uranoxydul	605
G. Ueberchlorsaures Uranoxydul	605
Uran und Fluor	606
Uran und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Uranoxyd	606
B. Uranoxyd-Ammoniak	607
C. Kohlensaures Uranoxydul-Ammoniak	607
D. Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak	607
E. Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak	608
F. Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak	609
G. Chloruran-Ammoniak	609
H. Chloruranoxydul-Ammonium	609
Uran und Kallium.	
A. Uranoxyd-Kali	609
B. Kohlensaures Uranoxyd-Kali	610
C. Schwefelsaures Uranoxydul-Kali	611
Uran und Natrium.	
A. Uranoxyd-Natron	612
B. Kohlensaures Uranoxyd-Natron	612
C. Mit Borax	612
D. Pyrophosphorsaures Uranoxyd-Natron	613
E. Mit Phosphorsalz	613
Uran und Baryum	613
Uran und Calcium.	
A. Uranoxyd-Kalk	613
B. Kohlensaurer Uranoxyd-Kalk	613
C. Phosphorsaurer Uranoxyd-Kalk	614
D. Schwefelsaurer Uranoxyd-Kalk	614

	Seite
Uran und Magnium	614
Uran und Silicium	614
Uran und Tantal	614
Uran und Scheel	
A. Scheelsaures Uranoxydul	615
B. Scheelsaures Uranoxyd	615
Uran und Molybdän	
A. Molybdänsaures Uranoxydul	615
B. Molybdänsaures Uranoxyd	615
C. Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefeluran	615
D. Vierfach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefeluran	616
Uran und Vanad	616
Uran und Chrom	616
Fernere Verbindungen	616

CAPITEL XXV. MANGAN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 616—617
Verbindungen:

Mangan und Sauerstoff	618
A. Manganoxydul	618
B. Manganoxyd-Oxydul	621
C. Manganoxyd	623
<i>Manganerze. Psilomelan. Hartmangan &c.</i>	624
D. Manganhyperoxyd. <i>Manganerze. Wad</i>	625
E. Mangansäure	628
F. Uebermangansäure	629
Mangan und Kohlenstoff	
A. Kohlen-Mangan	632
B. Kohlensaures Manganoxydul	632
C. Kohlensaures Manganoxydul mit Manganoxydul-Hydrat	633
Mangan und Boron	633
Mangan und Phosphor	
A. Phosphormangan	634
B. Unterphosphorigsaures Manganoxydul	634
C. Phosphorigsaures Manganoxydul	634
D. Phosphorsaures Manganoxydul	634
E. Pyrophosphorsaures Manganoxydul	636
F. Metaphosphorsaures Manganoxydul. — Dimetaphosphor- saures	636
G. Phosphorsaures Manganoxyd	636
Mangan und Schwefel	
A. Schwefelmangan	637
B. Manganoxydul-Schwefelmangan	639
C. Unterschweifgsaures Manganoxydul	639
D. Schwefligsaures Manganoxydul	640
E. Unterschweifelsaures Manganoxydul	640
F. Schwefelsaures Manganoxydul	640
G. Schwefelsaures Manganoxydul	643
H. Schwefelsaure Uebermangansäure	643
I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelmangan	644
K. Einfach-Schwefelphosphormangan	644
Mangan und Selen	
A. Gewässertes Selen-Mangan	645
B. Selenigsaures Manganoxydul	645

	Seite
Mangan und Iod.	
A. Iod-Mangan und Hydriod-Manganoxydul	645
B. Hydriod-Manganoxyd	645
C. Iodsaures Manganoxydul	645
Mangan und Brom.	
A. Brom-Mangan	646
B. Bromsaures Manganoxydul	646
Mangan und Chlor.	
A. Einfach-Chlormangan	646
B. Salzsaures Manganoxyd	648
C. Dreifach-Chlormangan	648
D. Ueberchlorsaures Manganoxydul	648
Mangan und Fluor.	
A. Einfach-Fluor-Mangan	648
B. Anderthalb-Fluor-Mangan	649
C. Viertehalb-Fluor-Mangan	649
Mangan und Stickstoff.	
A. Salpetrigsaures Manganoxydul	649
B. Salpetersaures Manganoxydul	649
C. Uebermangansaures Ammoniak	649
D. Kohlensaures Manganoxydul-Ammoniak	650
E. Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak	650
F. Schwefelsaures Manganoxydul mit Ammoniak	650
G. Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak	650
H. Schwefelsaures Manganoxyd-Ammoniak	651
I. Salzsaures Manganoxydul-Ammoniak	651
Mangan und Kalium.	
A. Mangansaures Kali	651
B. Uebermangansaures Kali	653
C. Schwefelmangan-Schwefelkalium	655
D. Schwefelsaures Manganoxydulkali	655
E. Schwefelsaures Manganoxydkali	656
F. Fluor-Mangan-Kalium	656
Mangan und Natrium.	
A. Mangansaures Natron	656
B. Uebermangansaures Natron	656
C. u. D. In Borax und Phosphorsalz	656
E. Schwefel-Mangannatrium	656
F. Schwefelsaures Manganoxydul-Natron	657
G. Fluor-Mangan-Natrium	658
H. Pyrophosphorsaures Manganoxydul-Natron-Ammoniak	658
Mangan und Lithium.	658
Mangan und Baryum.	
A. Mangansaurer Baryt	658
B. Uebermangansaurer Baryt	658
Mangan und Strontium.	
A. Mangansaurer Strontian	659
B. Uebermangansaurer Strontian	659
Mangan und Calcium.	659
Mangan und Magnium.	659
Mangan und Aluminium.	659
Mangan und Silicium.	
A. Kieselsaures Manganoxydul	660
B. Kieselsaures Manganoxyd	661
C. Flusssaures Kieselerde-Manganoxydul	661
D. Mit Glasflüssen	661
E. Kieselsaures Süßerde-Manganoxydul	661
F. Kieselsaures Alaunerde-Manganoxydul	662

	Seite
Mangan und Titan	662
Mangan und Tantal	662
Mangan und Scheel.	
A. Scheelsaures Manganoxydul	662
B. Dreifach-Schwefelscheelmangan	663
Mangan und Molybdän.	
A. Molybdänsaures Manganoxydul	663
B. Dreifach-Schwefelmolybdän-Mangan	663
C. Vierfach-Schwefelmolybdän-Mangan	663
Mangan und Vanad.	
A. Vanadigsaures Manganoxydul	663
B. Vanadsaures Manganoxydul	663
Mangan und Chrom.	
A. Chrom-Mangan	664
B. Chromsaures Manganoxydul	664
Fernere Verbindungen	664

CAPITEL XXVI. ARSEN.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Reinigung.	
Eigenschaften	665—667
Verbindungen:	

Arsen und Sauerstoff.	
A. Arsensuboxyd	667
B. Arsenige Säure	668
C. Arsensäure	674
Arsen und Wasserstoff.	
A. Wasserstoff-Arsen.	678
B. Arsenwasserstoffgas	678
Arsen und Phosphor.	
A. Phosphor-Arsen.	684
B. Phosphorsaure arsenige Säure	684
Arsen und Schwefel.	
A. Sechstel-Schwefel-Arsen.	684
B. Zweifach „ „	684
C. Dreifach „ „	686
D. Fünffach „ „	690
E. Achtzehnfach „ „	692
F. Schwefelarsen mit noch größerem Schwefelgehalt	692
G. Schwefelarsensäure	693
Arsen und Selen	693
Arsen und Iod.	
A. Einfach	693
B. Dreifach-Iod-Arsen	694
C. Arsenigsaures Dreifach-Iodarsen	695
D. Hydriodsaures Dreifach-Iodarsen	696
E. Wässriges Fünffach-Iodarsen	696
Arsen und Brom.	
A. Dreifach-Bromarsen	696
B. Arsenigsaures Bromarsen.	697
Arsen und Chlor.	
A. Dreifach-Chlor-Arsen	697
B. Chlorschwefel-Chlorarsen	698

	Seite
Arsen und Fluor	699
Arsen und Stickstoff .	
A. Arsenigsaures Ammoniak	699
B. Arsensaures Ammoniak	700
C. Zweifach-Schwefelarsen-Ammonium	701
D. Dreifach-Schwefelarsen-Ammoniak	701
E. Dreifach-Schwefelarsen-Ammonium	701
F. Fünffach-Schwefelarsen-Ammoniak	701
G. Fünffach-Schwefelarsen-Ammonium	701
H. Chlorarsen-Ammoniak	702
I. Fluorarsen-Ammoniak	702
Arsen und Kalium .	
A. Arsen-Kalium	703
B. Arsenigsaures Kali	703
C. Arsensaures Kali	704
D. Zweifach-Schwefelarsen-Kalium	705
E. Dreifach " "	705
F. Fünffach " "	706
G. Schwefelarsensaures Kali	706
H. Arsenigsaures Iodkalium	706
Arsen und Natrium .	
A. Arsen-Natrium	707
B. Arsenigsaures Natron	707
C. Arsensaures Natron	707
D. Zweifach-Schwefelarsennatrium	709
E. Dreifach " "	709
F. Fünffach " "	709
G. Arsensaures Natron-Ammoniak	711
H. Fünffach-Schwefelarsen-Natrium-Ammonium	711
I. Arsensaures Natronkali	711
K. Fünffach-Schwefelarsen-Natriumkalium	712
Arsen und Lithium .	
A. Dreifach-Schwefelarsenlithium	712
B. Fünffach " "	712
Arsen und Baryum .	
A. Arsenigsaurer Baryt	712
B. Arsensaurer Baryt	713
C. Zweifach-Schwefelarsenbaryum	714
D. Dreifach-Schwefelarsenbaryum	714
E. Fünffach-Schwefelarsenbaryum	714
F. Arsensaures Baryt-Ammoniak	714
Arsen und Strontium .	
A. Arsenigsaurer Strontian	714
B. Arsensaurer Strontian	715
C. Zweifach-Schwefelarsenstrontium	715
D. Fünffach-Schwefelarsenstrontium	715
Arsen und Calcium .	
A. Arsenigsaurer Kalk	715
B. Arsensaurer Kalk	716
C. Zweifach-Schwefelarsencalcium	717
D. Dreifach-Schwefelarsencalcium	717
E. Fünffach-Schwefelarsencalcium	718
F. Arsensaures Kalk-Ammoniak	718
Arsen und Magnium .	
A. Arsenigsaure Bittererde	719
B. Arsensaure Bittererde	720
C. Zweifach-Schwefelarsenmagnium	720
D. Dreifach-Schwefelarsenmagnium	720
E. Fünffach-Schwefelarsenmagnium	720

	Seite
F. Arsensaures Bittererde-Ammoniak	720
G. Fünffach-Schwefelarsen-Magnesiumammonium	721
H. Arsensaurer Bittererde-Kalk	721
Arsen und Cerium.	
A. Arsensaures Ceroxydul	721
B. Zweifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium	721
C. Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium	721
D. Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium	721
E. Fünffach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefelcerium	722
Arsen und Yttrium.	
A. Arsensaure Yttererde	722
B. Dreifach-Schwefelarsenytrium	722
C. Fünffach-Schwefelarsenytrium	722
Arsen und Glycium.	
A. Arsen-Glycium	722
B. Arsensaure Süßerde	722
C. u. D. Dreifach-Schwefelarsenglycium u. Fünffach-Schwefelarsenglycium	722
Arsen und Aluminium.	
A. Arsen-Aluminium	722
B. Arsensaure Alaunerde	723
Arsen und Thorium.	723
Arsen und Zirkonium.	
A. Arsensaure Zirkonerde	723
B. Zweifach-Schwefelarsenzirkonium	723
C. Dreifach „ „	723
D. Fünffach „ „	723
Arsen und Silicium.	
A. Arsensaure Kieselerde	723
B. Arsenige Säure enthaltendes Glas	723
Arsen und Titan	723
Arsen und Molybdän.	
A. Arsensaures Molybdänoxydul	724
B. Arsensaures Molybdänoxyd	724
C. Arsensaure Molybdänsäure	724
D. Dreifach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelmolybdän	724
Arsen und Vanad.	
A. Arsensaures Vanadoxyd	724
B. Arsensaure Vanadsäure	724
Arsen und Chrom.	
A. Arsensaures Chromoxyd	725
B. Dreifach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefelchrom	725
C. Fünffach „ „ „	725
Arsen und Uran.	
A. Arsensaures Uranoxydul	725
B. Arsensaures Uranoxyd	725
C. Arsensaures Uranoxyd-Natron	726
D. Dreifach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefeluran	726
E. Fünffach „ „ „	726
Arsen und Mangan.	
A. Arsen-Mangan	726
B. Arsensaures Manganoxxydul	727
C. Zweifach-Schwefelarsenmangan	727
D. Dreifach „ „	727
E. Fünffach „ „	727
F. Arsensaures Manganoxxydul-Ammoniak	728
Fernere Verbindungen	728

CAPITEL XXVII. ANTIMON.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Reinigung.	
Prüfung. Eigenschaften	728—734
Verbindungen:	
Antimon und Sauerstoff.	
A. Antimonsuboxyd	734
B. Antimonoxyd	734
C. Antimonige Säure	739
D. Antimonsäure	740
Antimon und Wasserstoff.	
A. Wasserstoff-Antimon	743
B. Antimonwasserstoffgas	743
Antimon und Phosphor.	
A. Phosphor-Antimon	745
B. Phosphorigsaures Antimonoxyd	745
C. Phosphorsaures Antimonoxyd	745
D. Pyrophosphorsaures Antimonoxyd	746
Antimon und Schwefel.	
A. Dreifach-Schwefelantimon. (<i>Mineralkermes.</i>)	746—759
B. Vierfach-Schwefelantimon	759
C. Fünffach-Schwefelantimon	759
E. Antimonoxyd-Dreifach-Schwefelantimon	763
F. Schwefligsaures Antimonoxyd	765
G. Schwefelsaures Antimonoxyd	765
Antimon und Selen.	
A. Selen-Antimon	766
B. Antimonoxyd-Seienantimon	767
Antimon und Iod.	
A. Dreifach-Iod-Antimon	767
B. Gewässertes Antimonoxyd-Iodantimon	767
C. Wässriges Hydriod-Iodantimon	768
D. Iod-Schwefelantimon	768
E. Iodantimon-Schwefelantimon	768
Antimon und Brom.	
A. Dreifach-Bromantimon	769
B. Gewässertes Antimonoxyd-Bromantimon	769
Antimon und Chlor.	
A. Dreifach-Chlorantimon	769
B. Antimonoxyd-Dreifach-Chlorantimon	771
C. Wässriges salzsaures Dreifach-Chlorantimon	772
D. Wässrige saure salzsaure antimonige Säure	772
E. Fünffach-Chlorantimon	773
F. Fünffach-Chlorantimon-Phosphorwasserstoff	773
G. Zweifach-Chlorschwefel-Fünffach-Schwefelantimon	773
H. Dreifach-Schwefelantimon-Dreifach-Chlorantimon	774
I. $\text{SbS}^2, \text{Cl}^3$	774
Antimon und Fluor.	
A. Dreifach-Fluor-Antimon	775
B. u. C. Vierfach- und Fünffach-Fluor-Antimon	775
Antimon und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Antimonoxyd	775
B. Antimonoxyd-Ammoniak	775
C. Antimonigsaures Ammoniak	775
D. Antimonsaures Ammoniak	775
E. Fünffach-Schwefelantimonammonium	776

	Seite
F. Dreifach-Chlorantimon-Ammoniak	777
G. Fünffach-Chlorantimon-Ammoniak	777
H. Dreifach-Chlorantimon-Salmiak	777
Antimon und Kalium.	
A. Antimon-Kalium	778
B. Antimonoxyd-Kali	778
C. Antimonigsaures Kali	779
D. Antimonsaures Kali	779
E. Dreifach-Schwefelantimonkalium	781
F. Fünffach-Schwefelantimonkalium	783
G. Verbindung von Fünffach - Schwefelantimonkalium mit antimonsaurem Kali	784
H. Dreifach-Chlorantimonkalium	784
Antimon und Natrium.	
A. Antimon-Natrium	784
B. Antimonoxyd-Natron	785
C. Antimonigsaures Natron	785
D. Antimonsaures Natron	785
E. In Borax	786
F. In Phosphorsalz	786
G. Dreifach-Schwefelnatrium	786
H. Fünffach-Schwefelantimonnatrium	787
I. Dreifach-Chlorantimonnatrium	790
Antimon und Baryum.	
A. Antimonigsaurer Baryt	790
B. Antimonsaurer Baryt	790
C. Dreifach-Schwefelantimonbaryum	790
D. Fünffach-Schwefelantimonbaryum	790
E. Chlorantimon-Baryum	790
Antimon und Strontium.	791
Antimon und Calcium.	
A. Antimonigsaurer Kalk	791
B. Antimonsaurer Kalk	791
C. Fünffach-Schwefelantimoncalcium	791
Antimon und Magnium	791
Antimon und Silicium	792
Antimon und Molybdän	792
Antimon und Vanad	792
Antimon und Chrom	792
Antimon und Uran.	
A. Antimonsaures Uranoxydul	792
B. Fünffach-Schwefelantimon-Anderthalb-Schwefeluran	792
Antimon und Mangan.	
A. Antimonsaures Manganoxydul	792
B. Fünffach-Schwefelantimonmangan	793
Antimon und Arsen.	
A. Arsen-Antimon	793
B. Arsenigsaures Antimonoxyd	793
C. Arsensaures Antimonoxyd	793
D. Arsensaure Antimonsäure	793
E. Dreifach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelantimon	793
F. Fünffach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelantimon	793
G. Arsen-Antimon-Kalium	793
Fernere Verbindungen	794

CAPITEL XXVIII. TELLUR.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften 795—796
Verbindungen:

Tellur und Sauerstoff.	
A. Telluroxyd	797
B. Tellursäure	800
Tellur und Wasserstoff. Hydrotellur	
804	
Tellur und Phosphor.	
805	
Tellur und Schwefel.	
A. Schwefel-Tellur	805
B. Schwefelsaures Telluroxydul	806
C. Schwefelsaures Telluroxyd	807
Tellur und Selen.	
807	
Tellur und Iod.	
A. Iodtellur mit geringem Iodgehalt	808
B. Einfach-Iodtellur	808
C. Zweifach-Iodtellur	808
D. Tellurigsäures Zweifach-Iodtellur	809
E. Hydriod-Zweifach-Iodtellur	809
F. Dreifach-Iodtellur	809
G. Iodtellur mit überschüssigem Iod	809
Tellur und Brom.	
A. Bromtellur mit überschüssigem Tellur	809
B. Einfach-Bromtellur	809
C. Zweifach-Bromtellur	810
D. Tellurigsäures Zweifach-Bromtellur	810
Tellur und Chlor.	
A. Chlortellur mit überschüssigem Tellur	810
B. Einfach-Chlortellur	811
C. Zweifach-Chlortellur	811
D. Tellurigsäures Zweifach-Chlortellur	812
E. Salzsäures Zweifach-Chlortellur	812
F. Salzsäure Tellursäure	812
Tellur und Fluor.	
A. Zweifach-Fluortellur	812
B. Tellurigsäures Zweifach-Fluortellur	812
Tellur und Stickstoff.	
A. Salpetersäures Telluroxyd	813
B. Zweifach-Hydrotellurammoniak	813
C. Tellurigsäures Ammoniak	813
D. Tellursäures Ammoniak	814
E. Zweifach-Schwefeltellurammonium	814
F. Zweifach-Iodtellurammonium	814
G. Einfach-Chlortellurammonium	814
H. Zweifach-Chlortellurammonium	815
Tellur und Kalium.	
A. Tellur-Kalium	815
B. Tellurigsäures Kali	815
C. Tellursäures Kali	816
D. Zweifach-Schwefeltellurkalium	819
E. Zweifach-Iodtellurkalium	819
F. Zweifach-Bromtellurkalium	819
G. Zweifach-Chlortellurkalium	819
Tellur und Natrium.	
A. Tellur-Natrium	819
B. Tellurigsäures Natron	819

	Seite
C. Tellursaures Natron	820
D. Mit Borax öder Phosphorsalz	821
E. Zweifach-Schwefeltellurnatrium	821
F. Zweifach-Iodtellurnatrium	821
G. Zweifach-Fluortellurnatrium	821
Tellur und Lithium.	
A. Tellurigsaurer Lithon	822
B. Tellursaures Lithon	822
C. Zweifach-Schwefeltellurllithium	822
Tellur und Baryum.	
A. Tellurigsaurer Baryt	822
B. Tellursaurer Baryt	822
C. Zweifach-Schwefeltellurbaryum	823
Tellur und Strontium.	
A. Tellurigsaurer Strontian	823
B. Tellursaurer Strontian	823
C. Zweifach-Schwefeltellurstrontium	823
Tellur und Calcium.	
A. Tellurigsaurer Kalk	823
B. Tellursaurer Kalk	823
C. Zweifach-Schwefeltellurcalcium	824
Tellur und Magnium.	
A. Tellurigsaurer Bittererde	824
B. Tellursaurer Bittererde	824
C. Zweifach-Schwefeltellurmagnium	824
Tellur und Cerium	824
Tellur und Yttrium	824
Tellur und Glycium.	
A. Tellur-Glycium. B. u C. Tellurigsaurer und tellursaurer Süßerde	824
Tellur und Aluminium.	
A. Tellur-Aluminium	824
B. Tellurigsaurer Alaunerde	825
C. Tellursaurer Alaunerde	825
Tellur und Thorium	825
Tellur und Zirkonium.	
A. Tellurigsaurer Zirkonerde. B. Tellursaurer Zirkonerde. .	825
Tellur und Chrom.	
A. Tellurigsaurer Chromoxyd. B. Tellursaurer Chromoxyd .	825
Tellur und Uran.	
A. Tellurigsaurer Uranoxyd. B. Tellursaurer Uranoxyd . .	825
Tellur und Mangan	825
Fernere Verbindungen	825

CAPITEL XXIX. WISMUTH.

Literatur. Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Reinigung.	
Eigenschaften	826
Verbindungen:	
Wismuth und Sauerstoff.	
A. Wismuthsuboxyd	827
B. Wismuthoxyd	827
C. Wismuthhyperoxyd	829
D. Wismuthsäure	830

	Seite
Wismuth und Wasserstoff	831
Wismuth und Kohlenstoff	831
Wismuth und Boron	831
Wismuth und Phosphor.	
A. Phosphor-Wismuth	831
B. Phosphorigsaures Wismuthoxyd	832
C. Gewöhnlich phosphorsaures Wismuthoxyd	832
D. Pyrophosphorsaures Wismuthoxyd	832
E. Metaphosphorsaures Wismuthoxyd. (Tetrametaphosphor- saures.)	832
Wismuth und Schwefel.	
A. Zweifach-Schwefelwismuth	832
B. Dreifach-Schwefelwismuth	833
C. Schwefligsaures Wismuthoxyd	833
D. Schwefelsaures Wismuthoxyd	834
E. Schwefelkohlenstoff-Schwefelwismuth	834
Wismuth und Selen	834
Wismuth und Iod.	
A. Iod-Wismuth	834
B. Wismuthoxyd-Iodwismuth	835
C. Hydriod-Iodwismuth	835
D. Iodsaures Wismuthoxyd	835
Wismuth und Brom.	
A. Brom-Wismuth	835
B. Bromsaures Wismuthoxyd	836
Wismuth und Chlor.	
A. Chlorwismuth	836
B. Wismuthoxyd-Chlorwismuth	837
C. Wässriges salzsaures Chlorwismuth	837
Wismuth und Fluor	837
Wismuth und Stickstoff.	
A. Salpetersaures Wismuthoxyd	838
B. Iodwismuth-Ammoniak	841
C. Chlorwismuth-Ammoniak	841
D. Chlorwismuthammonium	841
Wismuth und Kalium.	
A. Wismuth-Kalium	841
B. Wismuthsaures Kali	842
C. Schwefelsaures Wismuthoxyd-Kali	842
D. Wismuthsaures Wismuthoxyd-Kali	842
E. Iod-Wismuthkalium	843
F. Chlor-Wismuthkalium	844
Wismuth und Natrium.	
A. Wismuth-Natrium	844
B. Wismuthsaures Wismuthoxyd-Natron	844
C. Chlor-Wismuthnatrium	844
Wismuth und Silicium	845
Wismuth und Scheel	845
Wismuth und Molybdän.	
A. Molybdänsaures Wismuthoxyd	845
B. Dreifach-Schwefelmolybdänwismuth	845
C. Vierfach-Schwefelmolybdänwismuth	845
Wismuth und Chrom	845
Wismuth und Arsen.	
A. Arsen-Wismuth	845
B. Arsensaures Wismuthoxyd	845

	Seite
C. Dreifach-Schwefelarsenwismuth	846
D. Fünffach-Schwefelarsenwismuth	846
Wismuth und Antimon.	
A. Antimon-Wismuth	846
B. Fünffach-Schwefelantimonwismuth	846
Wismuth und Tellur.	
A. Tellur-Wismuth	846
B. Schwefelwismuth-Tellurwismuth	846
C. Zweifach-Schwefeltellur-Dreifach-Schwefelwismuth	847
Fernere Verbindungen	847

Verbesserungen.

Seite	Zelle	
93	4	v. o. st. 2- u. 2-gliedrigen l. 2- u. 1-gliedrigen
182	4	v. u. st. mit Schwefel l. mit 2 Th. Schwefel
207	17	v. u. st. $\text{MgO}, \text{HO} + 2(\text{MgO}, \text{CO}^2 + 2 \text{Aq})$ l. $\text{MgO}, \text{HO} + 2(\text{MgO}, \text{CO}^2 + \text{Aq})$

ZWEITE UNTERABTHEILUNG.

METALLE.

Die metallischen einfachen Stoffe, oder die *einfachen Metalle* sind bei der gewöhnlichen Temperatur, mit Ausnahme des tropfbar-flüssigen Quecksilbers, fest, nie gasförmig; sie sind alle schmelzbar, und größtentheils verdampfbar; ihr spec. Gew. liegt zwischen 0,800 und 22,000; sie sind theils spröde, *spröde Metalle*, *Halbmetalle*, theils geben sie dem Druck und Stofs, ohne zu zerspringen, nach, und lassen sich durch mechanische Gewalt in die Form von Platten und Drath bringen, *geschmeidige* oder *vollkommene Metalle*, *streck-* und *dehnbare Metalle*; ihre Krystallformen gehören theils dem regulären, theils dem rhomboedriscen System an; wenn auch nicht absolut undurchsichtig, sofern Gold in sehr feinen Lagen durchsichtig ist, so sind sie doch die undurchsichtigsten bekannten Körper; sie zeichnen sich durch den, mit ihrer Undurchsichtigkeit zusammenhängenden, eigenthümlichen Metallglanz aus, welcher blofs bei ihrem Vertheilen in zartes Pulver verschwindet, sich jedoch beim Druck mit dem Polierstahl, welcher eine zusammenhängende Oberfläche erzeugt, wieder einstellt; sie sind endlich die besten Leiter für Elektricität und für Wärme.

Alle Metalle sind mit Sauerstoff einbar, zum Theil unter Feuerentwicklung; hierbei verlieren sie meistens ihren eigenthümlichen Glanz. Aus dieser Verbindung entspringen, aufser mehreren Sub- und Hyper-Oxyden, sehr viele Salzbasen und wenige, meistens nicht sehr mächtige Säuren. Die oxygenirten Metalle halten den Sauerstoff theils minder fest, und lassen ihn in einer gewissen höheren Temperatur vollständig in Gasgestalt fahren, *edle*, *für sich reducible Metalle*, theils halten sie ihn fester, und entwickeln bei einer beliebigen Hitze entweder gar keinen Sauerstoff, oder nur einen Theil, so dass sie nur durch Glühen mit Kohle oder andern brennbaren Körpern in den metallischen Zustand zu einem *Metallkönig* oder *Regulus* zurückgeführt oder reducirt werden können, *unedle*, *nicht für sich reducirbare Metalle*.

[2] Die Zahl der bis jetzt bekannten Metalle beträgt 51. Sie lassen sich folgendermaßen eintheilen:

A. *Leichte Metalle*. — Ihr spec. Gewicht liegt, so weit man sie kennt, zwischen 0,860 und 5,000. — Sie sind mit besonders

grofser Affinität gegen den Sauerstoff begabt. Viele von ihnen zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser sehr rasch. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff erscheinen meistens als Salzbasen; nur eine hat einen mehr sauren Charakter, und wenige sind Hyper- oder Sub-Oxyde.

Die leichten Metalle sind:

a. *Alkalimetalle*, d. h. aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff entspringen die (4. A. I, 460) charakterisirten *Alkalien*, welche als *fixe* oder *feuerbeständige* vom Ammoniak oder flüchtigen Alkali unterschieden werden. Sie zersetzen schon bei 0° das Wasser mit grosser Heftigkeit. — Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium und Calcium.

b. *Erdmetalle*, sofern dieselben mit Sauerstoff die (4. A. I, 461) beschriebenen *Erden* erzeugen. Sie zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, meistens leicht in der Wärme, oder bei Zusatz einer Säure. — Magnium, Cerium, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Terbium, Glycium, Alumium, Donarium, Thorium, Zirkonium, Norium und Silicium.

B. *Schwere Metalle*. — Ihr spec. Gewicht liegt zwischen 5,308 und 22,000. Sie sind theils spröde, theils dehnbar; ihr Schmelzpunct ist höchst verschieden. — Manche derselben machen den leichten Metallen den Sauerstoff streitig, während andere nur mit höchst geringer Affinität gegen diesen Stoff begabt sind. — Ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind theils *schwere salzfähige* Metalloxyde, vgl. (4. A. I, 461, 494 u. 495) theils *metallische Säuren*, *Suboxyde* und *Hyperoxyde*.

Die schweren Metalle sind:

a. *Unedle, nicht für sich reducible*; und diese sind

α. *Spröde*, und zwar

αα. *Schwerf schmelzbare*. — Titan, Tantal, Niob, Pelop, Scheel, Molybdän, Vanad, Chrom, Uran und Mangan.

ββ. *Leicht schmelz- oder verdampf-bare*. — Arsen, Antimon, Tellur und Wismuth.

β. *Dehnbare*. — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.

b. *Edle, für sich reducibare Metalle*. — Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium.

ERSTES CAPITEL.

K A L I U M.

Ueber die Reduction der Alkali- und Erd-Metalle:

- HUMPHRY DAVY. *Phil. Transact.* 1808, 1; auch *Gilb.* 31, 113; auch *N. Gehl.* 7, 595. — *Phil. Transact.* 1808, 333; auch *N. Gehl.* 9, 484; auch *Gilb.* 32, 365; 33, 257. — *Phil. Transact.* 1809, 39; auch *Schw.* 1, 302 u. 324; auch *Gilb.* 35, 151 und 36, 180. — *Phil. Transact.* 1810, 16; auch *Schw.* 3, 331; auch *Gilb.* 37, 35.
- über die Metalle der Erden. *Gilb.* 37, 186.
- GAY-LUSSAC u. THÉNARD *Recherches physico-chimiques* 1, 74 bis 386. — Ferner *N. Gehl.* 5, 703, auch *Gilb.* 29, 135. — Ferner *Gilb.* 32, 23.
- Streitschriften zwischen DAVY und zwischen GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Schw.* 1, 331; auch *Gilb.* 35, 179; — *Gilb.* 36, 204; *Gilb.* 36, 217; — *Schw.* 1, 338; auch *Gilb.* 36, 222; — und *Gilb.* 36, 232.
- BERZELIUS u. PONTIN. *Gilb.* 36, 247.
- BERZELIUS. *Gilb.* 37, 416.
- ERMAN u. SIMON. *Gilb.* 28, 121.
- V. JAQUIN, GRUNER, ERMAN u. SIMON, SEEBCK u. RITTER. *Gilb.* 28, 329 bis 372.
- CURAUDAU. *Ann. Chim.* 66, 97; auch *Gilb.* 29, 85; auch *N. Gehl.* 5, 699.
- TROMSDORFF. *Gilb.* 30, 330.
- TENNANT. *Ann. Chim.* 93, 291.
- SEMENTINI. *Gilb.* 47, 225.
- LAMPADIUS. *Schw.* 34, 221.
- BRUNNER. *Bibl. univ.* 22, 36; auch *Schw.* 38, 517.
- WÖHLER. *Pogg.* 4, 23 u. 474.
- SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 21, 201.
- MANTELL. *Ann. Phil.* 22, 232.
- PLEISCHL. *Zeitschr. Phys. v. W.* 2, 307 u. 343; 3, 326.
- SCHÄDLER. *Ann. Pharm.* 20, 2.

*P*otassium, Kalimetall, Kalibasis, Potassium; fälschlich: Kalihydrür.

Geschichte. Das Wort *Alkali* wurde von den Arabern dem in der Asche der Strandpflanzen befindlichen kohlensauren Natron gegeben. Diese Benennung wurde dann auch auf das kohlensaure Ammoniak ausgedehnt, so wie auf das kohlensaure Kali in der Asche der Landpflanzen, welches längere Zeit mit dem kohlensauren Natron für einerlei gehalten wurde. Schon frühe fand man, dass diese 3 kohlensauren Alkalien durch Zusammenbringen mit Kalk weit ätzender werden, und man unterschied daher die *milden* (d. h. kohlensauren) Alkalien von den *ätzenden* (d. h. reinen). BLACK zeigte 1756, dass diese Veränderung dadurch bewirkt werde, dass der Kalk den milden Alkalien Kohlensäure entziehe; und die 1764 von MEYER aufgestellte Theorie, als wenn im Gegentheil der gebrannte Kalk den milden Alkalien ein besonderes Princip der Aetzbarkeit, sein *Acidum pingue* mittheile, wurde bald widerlegt und verlassen. — Die ältern Chemiker unterschieden das Ammoniak, als *flüchtiges Laugensatz*, von den 2 *fixen Alkalien*, von denen, nachdem DURAMEL 1736 und MARGGRAF 1758 ihre Verschiedenheit nachgewiesen hatten, das Kali den Namen des *Pflanzenalkali's*, das Natron den des [4] *Mineralalkali's* erhielt, sofern sich das Kali vorzüglich in der Pflanzenasche, das Natron im Steinsalze vorfand. — Nachdem jedoch KLAPROTH die Gegenwart des Kali's in mehreren weit verbreiteten Gesteinen, und damit die Uneigentlichkeit des Wortes: *vegetabilisches Alkali* dargethan hatte, so nahm man in Deutschland auf seinen Vorschlag dafür das Wort *Kali* an. Die Franzosen bildeten dagegen aus

unserem Wort *Pottasche*, die wahrscheinlich daher ihren Namen hat, dass sie ehemals in eisernen Töpfen gebrannt wurde, das Wort *Potasse*, um hierunter das reine Kali zu verstehen. — Die Alkalien und Erden galten lange für einfache Stoffe, obgleich schon LAVOISIER in ihnen Metalloxyde gehohet hatte, obgleich Andere Stickstoff darin vermutheten, und obgleich TONDI u. A. aus Erden durch heftiges Glühen mit Kohle Metallkönige erhalten haben wollten, die jedoch größtentheils aus dem Eisen der Ingredienzien und der Tiegel bestanden zu haben scheinen. H. DAVY gelang es zuerst 1807, mit Hülfe einer starken Volta'schen Batterie, aus dem Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk die Metalle abzuschcheiden, und auch bei den Erden Spuren von Metallisation zu erhalten, welche Versuche besonders durch GAY-LUSSAC u. THÉNARD (welche eine Zeitlang diese Metalle für Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff hielten) und durch BÉRZELIUS bestätigt und erweitert wurden. Mit dieser Entdeckung war auch die des reinen Kali's und Natrons durch DAVY gegeben, da man zuvor bloß ihr Hydrat gekannt und lange für wasserfreies Alkali gehalten hatte.

Vorkommen. Als schwefelsaures Kali im Alaun, Alaunstein und Polyhalit; als salpetersaures Kali auf der Oberfläche der Erde; als kieselsaures Kali, in Verbindung mit andern Erden, in vielen Steinen, vorzüglich im Apophyllit, Kaliharmotom, Chabasit, Perlistein, Bimstein, Obsidian, Feldspath, Leucht, Glimmer, Lepidolith, Schörl, Hauyn, Pinat, Latrobit, Nephelin; in allen oder den meisten Thonarten, MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 19); in sehr kleiner Menge im Kalkstein der verschiedensten Formationen, im Braunstein, Eisenglanz u. s. w., KUHLMANN; WÖHLER u. BERINGER (*Ann. Pharm.* 41, 124 u. 220); als Chlorkalium von Vulkanen sublimirt und, in kleiner Menge, im Steinsalz; — theils als schwefelsaures Kali, theils als Chlor-, Brom- oder Iod-Kalium, in kleinen Mengen im Meerwasser, im Wasser des todtten Meeres, mehrerer Salzsoolen und anderer Mineralwasser, vgl. BRAYLEY und GUFF (*Phil. Mag. Ann.* 5, 411; 7, 9); — in den organischen Körpern, als kohlen-saures, phosphors-aures, schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures und organisch-saures Kali.

Darstellung. 1. Schwach angefeuchtetes Kalihydrat wird in die Kette einer aus 100 bis 200 Plattenpaaren bestehenden Volta'schen Säule auf eine mit dem — Pol verbundene Platinschale gebracht, während ein vom + Pol ausgehender Platindrath es berührt; das Kalihydrat kommt in Fluss; die sich an die Schale ansetzenden Kallumkügelchen werden, ehe sie verbrennen, hinweggenommen und unter Steinöl gebracht. H. DAVY (4. A. I, 405, unten).

2. Man biegt einen inwendig gereinigten Flintenlauf am dicken Ende unter einem sehr stumpfen Winkel nach oben, am dünnen, nur 4 Zoll langen, nach unten, so dass das mittlere Stück horizontal in den Ofen zu liegen kommt. Das mittlere Stück wird mit einem, aus 1 Th. Thon, aus 5 Th. durch einen Haarsieb gesiebttem Sand und aus wenig Pferdemist bestehenden, Kitt umgeben, der langsam getrocknet wird, und dessen Risse man mit frischem Kitt ausfüllt. Das mittlere Stück wird mit ungefähr 400 Gramm oder mehr [5] Drehspänen, Clavierdrath und Feile von Eisen gefüllt (Feile allein verstopft zu sehr); in das obere Ende bringt man 120 Gramm reines Kalihydrat. Das untere Ende steht mit einem kupfernen Behälter, welcher am entgegengesetzten Ende durch eine Röhre das Gas entweichen lässt, in luftdichter Verbindung. Das Feuer wird durch ein Gebläse angefacht bis zum schwachen Weissglühen, das bis dahin durch feuchte Tücher kühlgehaltene obere Ende lässt man jetzt allmählig warm werden, wo das Hydrat schmilzt, durch das Eisen zersetzt wird, und sich als Wasserstoffgas und Kallumdampf am untern Ende der Röhre entwickelt. (*Schema* 80.) Das zu erwartende Kallum beträgt

ungefähr 18 Gramm. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — BERZELIUS reinigt den Flintenlauf zuvor von Oxyd, indem er in der Glühhitze, durch Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas hindurchleitet. — Der Process mislingt häufig durch Bersten und Abfallen des Thonbeschlages. MANTELL schiebt desshalb eine zuvor gebrannte thönerne Röhre über den Flintenlauf; sie ist etwas weiter, so dass bei der Ausdehnung des Laufes durch die Hitze kein Bersten erfolgen kann. — Man kann auch das Kalihydrat, während die Röhre glüht, durch die obere Oeffnung, die man sogleich wieder verschließt, in einzelnen Stücken in den Flintenlauf schieben; auch kann man an das untere Ende des Flintenlaufs einen kurzen gläsernen Vorstofs (einen abgesprengten Retortenhals) schieben, der in das Steinöl einer gläsernen Vorlage ein wenig eintaucht; so lässt sich an der Entwicklung der Gasblasen und an dem Erscheinen von Kalium-Tropfen der Gang der Arbeit erkennen. GM. — Die von TENNANT empfohlene Methode, in einem unten verschlossenen kurzen Flintenlaufe, der sich oben in eine enge Röhre endigt, ein Gemenge aus Kalihydrat und Eisenfelle bis zum Weissglühen zu erhitzen, scheint nicht so ausführbar.

3. a. In einem kurzen beschlagenen Flintenlaufe wird ein mit wenig Oel befeuchtetes Gemenge von gleichen Theilen kohlen-saurem Kali und Kohle, oder bloß geglühter Weinstein bis zum Weissglühen erhitzt, und das in Dämpfen aufsteigende Kalium wird durch dicke, kalte, immer erneuerte Eisenstangen aufgefangen, die man 1 Linie hoch über das Gemenge hält, und von denen man die sublimirten Kaliumtropfen unter Steinöl mit einem Messer abschabt. CURAUDAU. — (Schema 82.) — Die Masse darf im Flintenlaufe nicht eingepresst sein, sonst wird sie oft durch Gasbildung herausgeschleudert. — Man erhält sehr wenig, mit viel kohliger Materie gemengtes Kalium.

b. Nach der von WÖHLER verbesserten BRUNNER'schen Methode bringt man 6 Pfund Weinstein, der so eben in einem bedeckten Tiegel geglüht und noch mit Kohlenpulver gemengt worden ist, in eine schmiedeiserne Quecksilberflasche, versieht diese mit einer eingeschraubten, höchstens 5 Zoll langen, eisernen Röhre, legt sie, hinten durch einen Stein gestützt, in einen sehr gut ziehenden, mit weitem Rost und 10 Fufs hohem Abzugsrohre versehenen Windofen, so dass die Röhre durch die vordere Wand hindurchgeht, erhitzt bis zum Erscheinen eines sich von selbst entzündenden Gases und grüner Dämpfe, verbindet jetzt das vordere Ende der Röhre mit einem kupfernen oder eisernen, Steinöl [6] haltenden Behälter, der unten mit, oft zu erneuendem, Wasser umgeben ist, und einen Ausgang für das sich entwickelnde Kohlenoxydgas hat.

In LIEBIG's Laboratorium hat der Ofen die Einrichtung, dass statt mit Kohlen- oder Koken-Feuer, mit Flammenfeuer erhitzt wird.

Die Quecksilberflasche hält meistens noch Quecksilberkugeln, die durch vorheriges Glühen und Herausblasen des Quecksilberdampfes mit dem Blasebalg entfernt werden. — Statt der Quecksilberflasche empfiehlt KUKLA (*Zeitschr. Phys. u. W.* 5, 466) eine aus dickem Eisenblech selbst verfertigte Flasche. — Da die Flaschen allmählig verbrennen und ein Loch bekommen, so dass sie nur 1 bis 2 Operationen aushalten, so hat man empfohlen, sie mit Kitt zu überziehen, der jedoch, wegen des leichten Abfallens, keinen grossen Schutz zu gewähren scheint. SCHÄDLER und WERNER (*J. pr. Chem.* 14, 267) umgeben die Flasche zuerst mit einem Drathnetz; hierauf trägt Ersterer einen Kitt aus 2 Th. zerstoßenen hessischen Tiegeln, 1 Th. Pfeifenthon und etwas Kuhhaaren; Letzterer 2- bis 3-mal einen dünnen Brei von grobem Quarzsand und wenig Thon. — ANTHON (*Repert.* 58, 312) überzieht die Flasche, ohne Drathnetz, mit einem Gemenge aus Lehm und Sand; GALK (*Sill. amer. J.* 19, 205; 21, 60) mit einem Kitt aus gleichen Theilen Sand, Thon und Seifenstein.

WERNER mengt 20 Unzen Weinsteinkohle mit 20 Unzen feinem und 3 Unzen

grobem (linsengroßen) Kohlenpulver, und so viel Wasser, dass die Masse nicht staubt. — Statt des geglühten Weinstein dient auch ein Gemenge von kohlen saurem Kali und Kohle, z. B. 3 $\mathcal{B}$ gereinigte Pottasche, in Wasser gelöst, mit $\frac{5}{4}$ $\mathcal{B}$ feinem Kohlenpulver unter Umrühren mit einer eisernen Spatel im eisernen Kessel eingedickt, noch mit $\frac{5}{4}$ $\mathcal{B}$ grobem Kohlenpulver gemengt, und völlig ausgetrocknet. Ein Ueberschuss von Kohle hindert, wie SCHÄDLER zeigte, die schnelle Verstopfung der mit der Quecksilberflasche verbundenen Röhre durch kohlige Massen; auch hindert er das Schmelzen und Ueberfließen des Inhalts der Flasche. — KUKLA dampft die Lösung von 3 Th. Pottasche in Wasser mit 1 Th. Mehl zur Trockne ab, verkohlt den Rückstand, und trägt ihn, nach dem Erkalten mit so viel Wasser befeuchtet, dass er nicht staubt, in die Flasche. — Zusatz von Eisenfelle, selbst bei Anwendung von Kalihydrat, hat keinen Nutzen, weil das Eisen bei der Hitze des Windofens noch nicht zersetzend wirkt. BRUNNER.

Je kürzer und weiter das eiserne Rohr ist, welches die Flasche mit der Vorlage verbindet, desto weniger leicht verstopft es sich. Es wird in die Flasche entweder eingeschoben, oder eingeschliften; falls der Schluss nicht genau ist, wird die Fuge mit Thon verstrichen. — Die Flasche berührt beinahe die vordere Wand des Ofens, durch welche das Rohr tritt. Diese Wand besteht aus dünnen Dachziegeln, oder aus einem Stück eines großen Graphitiegels, oder aus einer Eisenplatte. Die Oeffnung, durch welche das Rohr geschoben ist, wird mit Lehm verstrichen. Gleich außerhalb des Ofens ist das Rohr mit einem angelötheten 4eckigen Stück Eisen umgeben, um mittelst eines Schlüssels von der Flasche abgeschraubt werden zu können. Diesem ganz nahe kommt der Hals der Vorlage, welcher das Rohr 1 Zoll lang gut schließend in sich aufnimmt und bis in den Anfang der Vorlage treten lässt.

Die Vorlage besteht am besten aus 2 kupfernen Kästen; der untere, nach oben offene, ist zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ mit Steinöl gefüllt; der obere, der nach unten offen ist, und in den untern lose bis auf den Boden desselben hinein passt, so dass das Steinöl die Verschliefung bewirkt, hat zu oberst auf 3 Seiten 3 Oeffnungen; in die eine tritt das eiserne Rohr; dieser gegenüber befindet sich eine etwas kleinere, mit einem Korkstöpsel verschließbare Oeffnung. Durch diese wird, so oft sich das eiserne Rohr mit kohligter Masse zu verschließen beginnt, ein Hohlbohrer mit einem langen hölzernen Quergriff bis in das eiserne Rohr geschoben und umgedreht, bis das Rohr [7] wieder völlig luft hat. Dieses Ausbohren muss vorgenommen werden, so oft man aus der schwächeren Gasentwicklung auf anfangende Verstopfung schließen darf. Ist diese einmal völlig eingetreten, so ist das Oeffnen der Röhre schwierig, oder nicht mehr möglich, und wenn es gelingt, das Rohr zu öffnen, kann durch das in der Flasche comprimirt gewesene Gas brennende Kaliummasse mit Gewalt herausgeschleudert werden und Verletzung veranlassen. Man muss daher die Hände mit Handschuhen versehen, und zur Seite stehen, um nicht vom Schusse getroffen zu werden. Das am Bohrer hängende Kalium schabt man schnell unter Steinöl ab, welches sich in einer Reibschale befindet, die man, wenn es sich entflammt, mit einer Platte zudeckt.

Durch die dritte, seitliche, Oeffnung des obern Theils der Vorlage entweicht das Kohlenoxydgas. Dieses enthält, außer Steinöldampf, einen grauen Nebel von Krokonsubstanz, wodurch es leicht entzündlich wird; es zeigt daher beim Austritt aus der Oeffnung der Vorlage, weil es noch heiss ist, eine langsame Verbrennung mit dunkelrothem Lichte, die aber oft in die rasche mit lebhaft leuchtender Flamme übergeht. — Um diese Entzündung zu verhüten, und zugleich, um die Krokonsubstanz zu gewinnen, lelte man das Gas aus der dritten Oeffnung durch eine 3 Fufs lange blecherne Röhre in eine eiserne Flasche. In ihnen setzt sich viel Krokonsubstanz an, und das aus der offenen Flasche austretende Kohlenoxydgas entzündet sich nicht mehr, wegen gröfserer Abkühlung und geringeren Gehalts an Krokonsubstanz, die ihm jedoch noch einen besondern Geruch und die Eigenschaft ertheilt, zum Husten zu reizen. Glasrohr und Glasflasche sind zu vermeiden, weil die sich absetzende Krokonsubstanz, nachdem sie später aus der Luft wenig Feuchtigkeit angezogen hat, theils von selbst, theils beim Auswaschen mit Wasser, heftig explodirt, und die Glasgefäße zerschmettert.

Der untere Theil der Vorlage befindet sich in einer mit kaltem Wasser oder Eis gefüllten eisernen Schale; man erneuert das Wasser oder das Eis fleissig, jedoch mit grösster Vorsicht, dass zwischen dem äussern und innern Theil der Vorlage kein Wasser in dieselbe gelangt.

Das anzuwendende Steinöl muss durch Rectification gereinigt und frei von Wasser sein; das bei der Rectification zuletzt Uebergehende hat wegen seiner geringeren Flüchtigkeit den Vorzug.

Bei zu schwachem Feuer erfolgt die Zersetzung des Kali's nicht genügend; bei zu starkem verbrennt die Quecksilberflasche zu schnell. Man gebe die Kohlen fleissig nach, damit nicht nach zu starkem Niederbrennen todte Kohlen die Flasche abkühlen und den Gang für einige Zeit unterbrechen. Es dauert 3 bis 4 Stunden, bis sämmtlicher Inhalt der Retorte zersetzt ist. Häufig jedoch wird die Operation früher unterbrochen, wenn entweder die Quecksilberflasche ein Loch bekommt, oder die Verstopfung des Rohrs nicht mehr zu beseltigen ist. In letzterm Falle lässt man den beweglichen Rost unter der Quecksilberflasche herunterfallen oder zieht die Roststäbe heraus, damit das sich entwickelnde Gas sie nicht zersprengt. Meistens bahnt sich dieses jedoch durch die Schraubenwindung zwischen Flasche und Rohr einen Weg.

Sobald die Masse erschöpft, oder eine jener Unterbrechungen eingetreten ist, nimmt man die eiserne Schale mit Wasser unter der Vorlage hinweg, hält ihre beiden Theile mittelst eines Tuches fest, zieht den obern Theil von dem eisernen Rohr ab, wozu oft leise Hammerschläge erforderlich sind, verschliesst diese Mündung der Vorlage mit einem Stöpsel und lässt sie ein wenig abkühlen. Hierauf nimmt man sogleich den obern Theil der Vorlage aus dem untern heraus, befeuchtet die an beide Theile angesetzte Masse schnell mit Steinöl, damit sie sich nicht an der Luft entzündet, kratzt sie ab, und bringt sie schnell unter Steinöl. Die hierbei oft eintretende Entzündung des Steinöls löscht man durch Bedecken der Behälter mit Brettchen oder mit einem Tuch.

[9] Verfährt man auf diese Weise, so erfolgt keine Explosion. Lässt man dagegen die Vorlage lose verschlossen längere Zeit, z. B. über Nacht, stehen, so treten dann beim Auseinandernehmen oft die gefährlichsten Explosionen ein, bei welchen verbrennende Kalluminasse mit grösster Heftigkeit herausgeschleudert wird. Diese Explosion lässt sich nicht von der Bildung einer Knallluft (durch Beimengung der atmosphärischen Luft zum Wasserstoffgas, welches durch das Kalium aus der Feuchtigkeit der Luft entwickelt wird, und zum Steinöldampf) ableiten. Eine solche Knallluft könnte nicht so heftig wirken, und nicht einen grossen Theil der Masse selbst ausschleudern. Oft erfolgt auch die Explosion erst längere Zeit nach dem Oeffnen, wo die Knallluft längst entwichen sein muss. Die Masse selbst muss durch das langsamere Hinzutreten der feuchten Luft explodirend geworden sein; beim Oeffnen erfolgt dann rascherer Luftzutritt, und bald bewirkt schon dieser, bald das nachherige Abkratzen, besonders wenn die Masse nicht fleissig mit Steinöl getränkt wird, Entzündung und Explosion. Ueber diese Gefahren s. vorzüglich *PLERSCHL (Zeitschr. Phys. v. W. 3, 326)*.

Der Inhalt der Vorlage besteht aus Kaliumkugeln und aus einer kohliggen Masse, welche Kalium und Krokonsubstanz beigemengt enthält. — Man sucht die Kaliumkugeln mittelst einer Zange heraus, schleimt von ihnen das anhängende schwarze Pulver mit Steinöl fort und bewahrt sie in einer verschlossenen Flasche unter Steinöl.

Die schwarze Masse dient entweder, um mittelst der Destillation, s. u., noch Kalium zu gewinnen, oder wenn sie ärmer daran ist, um mittelst Lösung in Wasser rhodizon- oder krokon-saures Kali daraus darzustellen. s. *Rhodizonsäure und Krokonsäure*.

Aus dem eisernen Rohr, welches man so bald als möglich von der aus dem Feuer genommenen Flasche abschraubt, lässt sich nach dem Abkühlen und Tränken des Inhalts mit Steinöl oft noch unreines Kalium herauskratzen.

PLERSCHL erhielt von 36 Unzen Weinsteinkohle (aus 6 Th Weinstein dargestellt) mit 6 Unzen Kohle gemengt, $9\frac{1}{4}$ Unzen Kalium, also 9,2 Procent. Dabei wurden 96 bis 120 Th Kohle verbrannt. Da 100 Th. Weinstein 21 Th. Kalium halten, so ist dieses beinahe die Hälfte. Viel mehr ist nicht wohl zu erwarten, wegen des vielfachen Verlustes durch das Bohren, durch die Bildung

von Krokonsubstanz u. s. w. In den meisten Fällen ist die Ausbeute viel geringer.

Reinigung. Das nach 3) erhaltene Kallium hält kohlige Materie mechanisch beigemengt und nach Elnigen auch chemisch gebunden; die beigemengte Krokonsubstanz ertheilt dem Wasser, worin man das Kallium bringt, eine rothgelbe Farbe.

Reinigung durch Filtration. Man bindet das unreine Kallium in ein Leinwandsäckchen, erhitzt es unter Steinöl auf 60 bis 65° und presst es mittelst einer hölzernen Zange aus. (Der schwarze Rückstand hält noch Kallium, durch Destillation zu gewinnen.) Das durch Auspressen erhaltene Kallium ist so frei von Kohle, wie das durch Destillation gereinigte, doch geht beim Auspressen mehr durch Oxydation verloren. **PLEISCHL.**

Reinigung durch Destillation. Hierdurch lässt sich nicht blofs das reinere Kallium völlig von kohligter Materie befreien, sondern auch aus der kohligen Masse noch viel Kallium gewinnen. Zur Destillation eignen sich eiserne Gefäße viel besser als gläserne. In die weite Oeffnung einer schmied- oder guss-eisernen Flasche ist ein gebogener kurzer Pistolenlauf eingeschmiegelt. Man füllt die Flasche mit dem Kallium oder der kohligen Substanz, und erhitzt sie nach dem [9] Aufsetzen des Rohrs in schiefer Lage in einem kleinen Windofen sehr langsam bis zum starken Rothglühen. Zuerst geht in das vorgelegte Glas das dem Kallium anhängende Steinöl über; hierauf folgt das Kallium. Ein Theil desselben erstarrt im Rohr, daher zuletzt der gröfsere Theil desselben ebenfalls mit Feuer zu umgeben ist. Um die Entzündung des Steinöls in der Vorlage zu hindern, ist es gut, an das Ende des Pistolenlaufs einen kurzen abgesprengten Retortenhals mittelst Amlanth zu befestigen, und diesen in die eng anpassende Vorlage treten zu lassen, so dass er ein wenig in das Steinöl eintaucht. — Hat man auf diese Weise die schwarze Masse der Destillation unterworfen, so kann sie, nach dem Erkalten der Luft dargeboten und dann gekratzt, auch noch gefährliche Explosionen veranlassen.

Das erhaltene Kallium wird unter Steinöl in verschlossenen, nur wenig Luft haltenden Gefäßen oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

Eigenschaften. Silberweifs, stark glänzend. Spec. Gewicht 0,86507 **GAY-LUSSAC** u. **THÉNARD**. Krystallisirt bei der Sublimation in Würfeln; auch zeigt seine Schnittfläche Würfelzeichnungen, **PLEISCHL.** (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 1); zeigt auf dem Bruche kleine glänzende Krystallflächen. **H. DAVY.** — Ist bei 0° brüchig; wird bei + 19° weich wie Wachs, bei 25° unvollkommen, bei 58° vollkommen flüssig. — Verdampft bei einer dem Rothglühen nahen Hitze in grünen Dämpfen und lässt sich überdestilliren. — Sehr guter Leiter der Wärme, vollkommener Leiter der Electricität. **H. DAVY.**

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

A. Kaliumsuboxyd.

Bildet sich: 1. Wenn man Kalium in dünnen Blättchen in einem verschlossenen Gefäße mit wenig Luft in Berührung lässt. — 2. Wenn man Kalium-Oxyd oder -Hyperoxyd, mit Kalium gemengt, erhitzt. — Bläulichgraue, nicht metallglänzende, spröde Masse, an spec. Gewicht das Kalium übertreffend. Sehr schmelzbar. — Verbrennt in der Luft,

oft schon bei 20 bis 25°, zu Hyperoxyd; zersetzt das Wasser, ohne sich dabei zu entzünden. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Vielleicht ein Gemenge aus Kalium und Kali.

B. Kali. KO.

Kaliumoxyd, vegetabilisches Alkali, Pflanzenlaugensalz, fixes Pflanzenalkali, Potasse, Oxyde de potassium, Kali, Potassa.

Bildung. 1. Kalium, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit feuchter Luft oder feuchtem Sauerstoffgas, wird unter allmäliger Zersetzung eines Theils des Wassers [10] zu Kalihydrat. In kalter, trockener Luft bleibt es unverändert. BONDORFF. Es zersetzt das Wasser unter heftiger Erhitzung, welche, bei hinzutretendem Sauerstoffgase, Entzündung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und des Kaliums selbst veranlasst. Lässt man Kalium unter Quecksilber in eine mit Wasser gefüllte Glocke treten, so löst es sich unter Erhitzung und stürmischer Wasserstoffgasentwicklung zu Kali auf. — Kallum, auf Wasser geworfen, verbrennt mit weißem, rothem und violettem Lichte; das übrigbleibende glühende Kügelchen von Kalium-Hyperoxyd löst sich zuletzt im Wasser mit Explosion auf. Auf Eis erfolgt dieselbe Entzündung. — Schlägt man auf die auf dem Wasser schwimmende brennende Kallumkugel mit einer Spatel, so erfolgt eine Explosion. GUERBER. — Wirft man ein Kallumkügelchen so auf eine mit Wasser benetzte Fläche, dass es von da auf eine trockne Stelle gelangt, so fährt es fort zu brennen; das Kalium entwickelt also zuerst Wasserstoffgas, welches nebst dem Kallum durch die erzeugte Hitze entzündet wird, und die weitere Feuerentwicklung ist vorzüglich von der Verbrennung des Kallums abzuleiten. Die verdünnten Säuren verhalten sich wie reines Wasser, nur disponiren sie das Kalium, vermöge ihrer Affinität zum Kali, zu einer noch rascheren Oxydation. Die Bewegungen des Kaliums auf Quecksilber (4. A. I, 337). — 2. Das Kalium zersetzt theils bei der gewöhnlichen, theils bei einer höchstens bis zur Rothglühhitze erhöhten Temperatur das Kohlenoxyd und die Kohlensäure (*Schema* 21), die Borax-, Phosphor-, schweflige und Schwefel-Säure, das Stickoxydul- und Stickoxyd-Gas, die salpetrige und Salpeter-Säure (die concentrirte mit sehr gefährlicher Explosion, KUHLMANN), die arsenige, Arsen-, Molybdän-, Scheel- und Chrom-Säure; ferner die Oxyde des Titans, Chroms, Urans, Mangans, Kobalts, Tellurs, Wismuths, Zinks; die 3 Antimon-, 2 Zinn-, 3 Blei-, 2 Eisen- und 2 Kupfer-Oxyde; das Nickeloxyd, die 2 Quecksilberoxyde, das Silber- und Platin-Oxyd. In den meisten Fällen findet hierbei vollständige Reduction des schweren Metalls statt. Auch das in einem Glase enthaltene Bleioxyd wird durch erhitztes Kalium reducirt. — Endlich zersetzt das Kalium in der Hitze alle kohlen-saure, phosphorsaure, schweflige, schwefelsaure, salpetersaure, arsenigsaure und arsensaure Salze (nicht die boraxsauren); es entzieht dabei nicht bloß der Säure den Sauerstoff, sondern auch der Basis, wenn diese ein schweres Metalloxyd ist. — Bei den meisten der angeführten Zersetzungen findet Feuerentwicklung statt, und das Product ist meistens Kallumoxyd, theils rein, theils mit einem unzersetzt gebliebenen Theile der andern Sauerstoffverbindung verbunden. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Darstellung. 1. Man bringt 39,2 Th. (1 At.) Kalium zu 9 Th. (1 At.) Wasser bei abgehaltener Luft, oder man erhitzt 39,2 Th.

(1 At.) Kalium mit 56,2 (1 At.) Kalihydrat. — 2. Man erhitzt heftig das Kaliumhyperoxyd. H. DAVY.

Eigenschaften. Grauer, nicht metallischglänzender, fester, spröder Körper, von muschligem Bruche. Härter und, wie [11] es scheint, auch schwerer, als Kalihydrat. — Schmilzt etwas über der Rothglühhitze; verdampft nur in sehr hoher Temperatur. H. DAVY. Spec. Gewicht ungefähr 2,656, KARSTEN. — Geruchlos; schmeckt sehr ätzend, zeigt in Verbindung mit Wasser unter allen Alkalien die zerstörendsten Wirkungen auf thierische Stoffe. — Färbt, im Wasser gelöst, gleich andern Alkalien, durch Säuren geröthete Lackmustinctur wieder blau, Fernambuk-Infus roth, Veilchen- oder Rothkohl-Infus grün und Curcuma-Infus braunroth. Die Gränze dieser Reactionen auf, mit diesen Flüssigkeiten gefärbtes, Papier findet statt bei folgenden Verdünnungen: Rothkohlpapier bei 1 Th. wasserfreiem Kali auf 9000 Th. Wasser; Fernambukpapier: 21000 Th. Wasser; Curcumapapier: 36000 Th. Wasser, und geröthetes Lackmuspapier: 75000 Th. Wasser. HANTING (*J. pr. Chem.* 22, 49). — Die nicht zu verdünnte Kalilösung gibt Niederschläge mit folgenden Flüssigkeiten: Ueberchlorsäure: krystallischer Niederschlag von überchlorsaurem Kali. — Ueberschüssige Kieselflussäure: durchsichtiger gallertartiger, schwer zu erkennender Niederschlag von Fluor-Silicium-Kalium, der bei Zusatz von Ammoniak trüb und deutlicher wird. — Ueberschüssige concentrirte schwefelsaure Alaunerde, nach vorherigem Zusatz einer Säure: krystallischer Niederschlag von Alaunoktaedern. — Wässriges Zweifach-Chlorplatin: hellgelber pulvriger, oder, wenn er sich langsamer erzeugt, pomeranzengelber krystallischer Niederschlag von Chlor-Platin-Kalium. — Ueberschüssige concentrirte Weinsäure: krystallischer Niederschlag von Weinstein. — Kohlenstiksäure: gelbe Nadeln von kohlenstiksaurem Kali. — Bei grofser Verdünnung der Kalilösung entstehen die Niederschläge erst nach längerer Zeit, bei noch gröfserer gar nicht.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	GAY-LUSS. u. THÉNARD.
K	39,2	83,05	83,0484	85	83,371
O	8	16,95	16,9516	15	16,629
KO	47,2	100,00	100,0000	100	100,000

(KO = 489,92 + 100 = 589,92. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Electricität. — 2. Durch weifsglühendes Eisen oder Zink. — 3. Durch weifsglühende Kohle. — 4. In der Glühhitze durch Chlor in Chlorkalium und Sauerstoffgas (*Schema* 8); — durch Schwefel in Schwefelkalium und schwefelsaures Kali; — durch Phosphor in Phosphorkalium und Phosphorsaures Kali.

Verbindungen. a. Mit Wasser.

α. *Kalihydrat. Aetzstein, Lapis causticus.*

Bildet sich beim Aussetzen des Kaliums an feuchte Luft. — 1 At. trocknes Kali erhitzt sich mit 1 At. Wasser bis zum glühenden Schmelzen des erzeugten Hydrats. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Aus kohlensaurem Kali. — Man erhitzt in einem mit gut schließendem Deckel versehenen eisernen Kessel [12] 1 Th. kohlen-saures Kali mit 12 Th. Wasser bis zum Kochen, und fügt hierzu nach und nach einen Kalkbrei, durch Uebergießen von $\frac{2}{3}$ Th.

gebranntem Kalk mit seiner 3fachen Menge warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefäße, bis er zu einer zarten Masse zergangen ist, erhalten; nach jedesmaligem Zufügen von Kalkbrei kocht man einige Minuten, damit sich der kohlensaure Kalk verdichtet und gut absetzt. Ist aller Kalk hinzugefügt, so kocht man bei bedecktem Kessel noch $\frac{1}{4}$ Stunde, lässt die Kalkmasse sich setzen, und zieht die Aetzlauge, welche, in Salzsäure gegossen, nicht mehr brausen und das Kalkwasser nicht oder sehr wenig trüben darf (sonst ist noch längeres Kochen und vielleicht Zusatz von noch etwas Kalkmilch erforderlich), mittelst eines mit Wasser gefüllten Schenkelhebers in verschleißbare Flaschen ab. Der Rückstand wird noch 1- bis 2-mal mit kleineren Mengen von Wasser, jedesmal $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, und durch Subsidiern und Decanthiren vom Kali befreit. In den Flaschen setzt sich noch der Rest des Kalkes ab; die hiervon decanthirte Flüssigkeit wird zuerst in bedeckten eisernen Kesseln rasch eingekocht, falls sie sich getrübt hat, noch einmal in verschlossenen Flaschen subsidirt und decanthirt, und endlich in einer Silberschale rasch eingekocht, bis das zurückbleibende ölige Hydrat als Ganzes in weißen Nebeln zu verdampfen beginnt. vgl. MOHR (*Ann. Pharm.* 23, 338).

Bringt man nicht zuvor gelöschten Kalk, sondern gepulverten gebrannten Kalk in die Lösung des kohlensauren Kali's, so vertheilt er sich nicht gehörig, der größere Theil bleibt unwirksam, es ist daher eine viel größere Menge Kalk nöthig, um alle Kohlensäure zu entziehen, und hierdurch wird die Scheidung der Lauge vom Kalkniederschlag sehr erschwert. — Bei zu wenig Wasser wird dem Kali die Kohlensäure unvollständig entzogen, bei bloß 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali gar nicht mehr; umgekehrt entzieht concentrirte Aetzlauge dem kohlensauren Kalk die Säure. LEBIG (4. A. I, 124). Ist 1 Th. kohlensaures Kali in 4 Th. Wasser gelöst, so entzieht ihm das Kalihydrat beim Kochen bloß $\frac{5}{4}$ der Kohlensäure; bei 5 Th. Wasser $\frac{20}{21}$, bei 8 Th. fast alle. WATSON (*Phil. Mag. J. 3*, 314). Bei 10 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali entzieht ihm der Kalk die Kohlensäure noch nicht vollständig, dagegen bei 50 Th. Wasser. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 15). — Man kann zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur den Kalk mit der Lösung des kohlensauren Kali's in verschlossenen Gefäßen zusammenbringen; aber in diesem Falle erfolgt die Zersetzung langsamer und erfordert öfteres Schütteln, und der sich bildende kohlensaure Kalk bleibt lockerer und erschwert das Decanthiren. Auch ist zu beachten, dass das meiste kohlensaure Kali Kieselerde beigemischt enthält; bei hinreichendem Kochen, nicht in der Kälte, wird dieselbe vollständig gefällt, indem sie mit dem überschüssigen Kalk und mit Kali eine unlösliche Verbindung erzeugt; eben so verhält es sich mit etwa vorhandener Alaunerde. vgl. BUCHOLZ (*Taschenb.* 1812, 156), DÖBRANKER (*Schw.* 10, 113). — Das Decanthiren der Lauge ist dem Durchsiehen durch einen Spitzbeutel von geblickter Leinwand vorzuziehen, weil die Lauge aus dem Leinen moderartige Materie auszieht und sich gelb färbt, und weil hierbei der Luftzutritt weniger abgehalten werden kann. — Da die Kallauge die Kohlensäure der Luft höchst begierig aufnimmt, so darf sie [13] der Luft nur so wenig als möglich dargeboten werden. Während des Abdampfens zieht sie immer wieder etwas Kohlensäure an, sofern dieses nicht in einer silbernen Blase mit Helm vorgenommen wird. Der größere Theil des beigemischten kohlensauren Kali's scheidet sich nach dem Einkochen der Aetzlauge bis zur Oeldicke in festen, aufschwimmenden Theilchen ab, die sich mit der Spatel abheben lassen. — Wendet man als kohlensaures Kali gemelne oder gereinigte Pottasche an, so geht das darin enthaltene Chlorkalium und schwefelsaure Kali in das Kalihydrat über. Um daher reines Kalihydrat zu erhalten, ist reines kohlensaures Kali nöthig.

Aber auch aus unreinem kohlen-sauren Kali lässt sich nach **BRATHOLLET's** Weise (*Crell Ann.* 1786, 2, 211) ziemlich reines Kalihydrat, die *Potasse à l'alcool* bereiten: Man dampft die, wie oben erhaltene, Aetzlauge zur Syrupdicke ab, schüttelt sie in verschlossenen Flaschen mit $\frac{1}{2}$ Weingeist, und lässt das Gemisch sich setzen. Es bilden sich 2 Schichten; die untere hält kohlen-saures, salzsaures und schwefelsaures Kali und noch etwas ätzendes Kali in Wasser gelöst, nebst einem Niederschlag, der Kalk, Eisenoxyd und schwefelsaures Kali halten kann; die obere Schicht ist eine Lösung von ätzendem Kali und etwas Chlorkalium in Weingeist. Diese wird abgesssen und in einer silbernen, mit Helm versehenen Blase durch Destillation vom meisten Weingeist befreit, dann in einer silbernen Schale vollends eingekocht bis zu anfangendem Verdampfen des Hydrats, worauf man die aufschwimmende, durch Zersetzung von Weingeist erzeugte harzige Materie abhebt, und das Hydrat auf Platten ausgießt. Dasselbe ist frei von schwefelsaurem Kali, hält aber Chlorkalium und Spuren von kohlen-saurem und essigsäurem Kali.

2. Aus schwefelsaurem Kali. — Man löst so lange gepulverte Krystalle von schwefelsaurem Kali in concentrirtem Barytwasser, bis eine Probe der Flüssigkeit salzsauren Baryt fällt, der mit viel Salzsäure übersättigt ist, ein Beweis, dass etwas schwefelsaures Kali unzersetzt geblieben ist; hierauf fügt man zur Flüssigkeit vorsichtig noch so viel Barytwasser, bis gerade alles schwefelsaure Kali zersetzt ist; lieber etwas zu viel. Die decanthirte Lauge wird abgedampft, wobei der etwa überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft gefällt wird. **SCHUBERT** (*J. pr. Chem.* 26, 117). Diese Weise ist kostbarer, liefert aber, vorausgesetzt, dass reines Barytwasser angewandt wird, ein reines Präparat, da sich das schwefelsaure Kali leichter völlig rein erhalten lässt, als das kohlen-saure.

Das Kalihydrat wird in luftdicht verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt.

Verunreinigungen. *Kohlen-saurer Kalk*, vom ungenauen Decanthiren her-rührend; *Eisenoxyd*, wenn man die Aetzlauge im eisernen Kessel so weit abdampft, dass sie das Eisen angreift. Sie bleiben gleich andern zufällig beigemengten unlöslichen Körpern beim Auflösen in Wasser zurück. — *Kalium-hyperoxyd*. Entsteht in kleiner Menge in der letzten Periode des Abdampfens an der Luft. Daher entwickelt das Kalihydrat beim Auflösen in Wasser Sauerstoffgas. Der, in eisernen Gefäßen abgedampfte, Aetzstein der Apotheker entwickelt besonders viel, und seine Menge scheint mit der Menge des sich ausschcheidenden Eisenoxyds in einem geraden Verhältnisse zu stehen. **GRAHAM** (*Edinb. J. of Sc.* 7, 187), **J. DAVY** (*N. Edinb. Phil. J.* 6, 132). [Der Umstand mit dem Eisenoxyd lässt vermuthen, dass sich eisensaures Kali gebildet hat.] — *Kohlen-saures Kali*. Die Auflösung braust mit Säuren auf. — *Schwefelsaures Kali*. Sie fällt salzsauren Baryt, auch beim Ueberschuss von [14] verdünnter Salzsäure. — *Chlorkalium*. Sie fällt, auch sehr verdünnt, Silberlösung bei überschüssiger Salpetersäure. — *Salpetersaures Kali*. Sie zeigt die Reactionen der salpetersauren Salze (4. A. I, 813). — *Einige schwere Metall-oxyde*. Die mit Essigsäure übersättigte Lösung wird durch Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak gefällt.

Das Kalihydrat ist ein weißer, harter und spröder Körper, von 2,1, DALTON, spec. Gewicht und oft faserigem Gefüge. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einem wasserhellen Oel und verdampft in der Rothglühhitze in weißen scharfen Dämpfen. Das Kalihydrat, an einem Platindrath in die Löthrohrflamme gebracht, färbt sie violett. **FUCHS**.

	Berechnung.		H. DAVY.		GAY-LUSSAC u. THÉNARD.		BER- THOLLET.	DARCY.
KO	47,2	84	83 bis	82	81,55 bis	79,28	86,36	73 bis 72
HO	9	16	17 —	18	18,45 —	20,72	13,64	27 — 28
KO,HO	56,2	100	100 —	100	100,00 —	100,00	100,00	100 — 100

Der Wassergehalt des Kalihydrats wird vorzüglich aus dem Gewichtsverluste erkannt, den es beim Glühen mit verglaster Boraxsäure oder mit Kiesel-erde erleidet. — Beim Glühen mit Kohle verwandelt es sich nach Bussy (*J. Pharm.* 8, 266), unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas [?], in kohlen-saures Kali.

β. Krystallisirtes Kali. Aetzsalz. — Schiefst an beim Erkalten einer concentrirten Aetzlauge. LOWITZ (*Crell Ann.* 1796, 1, 306). — Wasserhelle, sehr spitze Rhomboeder mit abgestumpften Scheitelkanten. Verwittert im Vacuum über Vitriolöl zu einer undurchsichtigen Masse, welche auf 78,6 Th. Kali 21,4 Th. Wasser hält. Pu. WALTER (*Pogg.* 39, 192).

	WALTER.		
KO	47,2	51,19	49,9
5HO	45	48,81	50,1
Krystallisirt	92,2	100,00	100,0

γ. Wässriges Kali. Liquides Kali. Kaliauflösung, Aetzlauge, Seifensiederlauge, und, bei einer gewissen Concentration, *Meisterlauge.* — Kali, Kalihydrat und Kalikrystalle zerfließen rasch an der Luft; die beiden ersten lösen sich unter beträchtlicher Erhitzung, die Krystalle unter starker Erkältung in Wasser auf. 1 Th. Kalihydrat bedarf nur $\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers zur Auflösung. LOWITZ. — *Darstellung* (4. A. II, 12). Die Lauge wird in Flaschen mit Glas- oder Kork-Stöpfeln aufbewahrt. In beiden Fällen darf nichts von der Lauge an den Stöpsel kommen; denn der Glasstöpsel wird sonst in einiger Zeit so fest gekittet, dass er sich nicht mehr herausziehen lässt, und der Korkstöpsel wird zerfressen, und ertheilt der Lauge eine braune Farbe. — Viele Flaschen aus weißem Glas, in denen die Lauge aufbewahrt wird, bekommen eine Menge Risse. — Aus der Lauge setzen sich beim längeren Aufbewahren oft bräunlichweiße Häute ab; ich fand solche aus Kieselerde mit wenig Alaunerde, Kalk, Kali, Eisenoxyd und einer Spur Kupferoxyd bestehend; sie rühren vielleicht von der Wirkung des Kali's auf das Glas her.

Farblose, bei größerer Concentration ölrartige Flüssigkeit, von bedeutendem specifischen Gewichte. — Eine aus gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser bestehende Flüssigkeit gefriert noch nicht bei -54° . GUTTON-MORVKAU. 1 Maass Kallauge von 22° Bm. [15] verdichtet sich mit 1 M. Wasser um 0,045 des Volums des Wassers unter Austreibung aller vom Wasser absorbirt gewesenen Luft. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305).

Gehalt des wässrigen Kali's an trockenem Kali.

DALTON (<i>System 2, 293</i>).			TÜNNERMANN (<i>N. Tr. 18, 2, 5</i>); bel 15°.			
Sp. Gw.	Kallproc.	Siedp.	Sp. Gw.	Kallproc.	Sp. Gw.	Kallproc.
2,40	39,9	129,5°	1,3300	28,290	1,1437	14,145
2,20	36,8	123,0	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,42	34,4	118,3	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,39	32,4	115,5	1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,36	29,4	112,2	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,33	26,3	109,4	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,28	23,4	106,6	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,23	19,5	104,4	1,2263	20,935	1,0589	6,224
1,19	16,2	103,3	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,15	13,0	101,7	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,11	9,5	101,1	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,06	4,7	100,5	1,1702	16,408	1,0153	1,697
			1,1568	15,277	1,0050	0,5658

b. Mit den Säuren bildet das Kali die *Kalisalze*. Es hat von allen Basen gegen die meisten Säuren die größte Affinität, und neutralisirt sie nächst dem Ammoniak am vollständigsten, so dass bei schwacher Säure die alkalische Reaction des Kali's vorwaltet. Die Kalisalze sind farblos, wenn nicht die Säure gefärbt ist. Sie sind feuerbeständig, wenn nicht die mit dem Kali verbundene Säure sehr geringe Affinität hat, oder sehr zersetzbar ist. — Die Kalisalze, an einem Platindrath in die Löthrohrflamme gebracht, färben sie violett. FUCHS. — Weingelst über einem gepulverten Kalisalze erhitzt und dann entzündet, brennt mit blauer oder violetter Flamme. II. ROSK. — Die Salze ertheilen der Boraxperle, in welcher reines Nickeloxyd gelöst ist, eine blaue Farbe. HARKORT (Pogg. 9, 182). — Sie geben, auf Platinblech mit kohlensaurem Natron geschmolzen, keinen Niederschlag. BERZELIUS. — Alle Kalisalze sind in Wasser löslich, und zwar meistens leicht. — Ihre sehr verdünnte Lösung gibt mit andern Flüssigkeiten blofs in dem Falle Niederschläge, wenn die Säure der Kalisalze eine unauflösliche Verbindung mit dem hinzugesetzten Körper oder einem Theile desselben eingeht, oder für sich abgeschieden wird und unauflöslich ist; dagegen gibt ihre concentrirtere Lösung dieselben Niederschläge, wie das wässrige Kali (s. A II, 11), namentlich mit Ueberchlorsäure, Weinsäure, Kohlensäure, schwefelsaurer Alaunerde, Kieselflussäure und Chlorplatin, welche in concentrirter Lösung angewandt werden. Bei der Weinsäure hindert überschüssige Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure die Fällung. Kalisalze, die aus der schwefelsauren Alaunerde die Erde fällen würden (z. B. kohlen-saures Kali), sind zuvor mit Schwefelsäure zu versetzen. — Ist salpetersaures Kali in so viel Wasser gelöst, dass auf 1 Th. Kali 205 Th. Wasser kommen, so bewirkt Chlorplatin noch einen Niederschlag, bei 210 Th. Wasser nicht mehr; dagegen Weinsäure noch bei 220, nicht mehr bei 230 Th. Wasser. HARTING (J. pr. Chem. 22, 49). In einer Lösung von schwefelsaurem Kali ist die Reactionsgränze auf [16] 1 Th. Kali bei 200 Th. Wasser für das Chlorplatin und bei 400 für die Weinsäure. LASSAIGNE (J. Chim. med. 8, 527).

Das Kali bildet *Doppelsalze* mit Ammoniak, Natron, Bittererde, Ceroxydul und Oxyd, Yttererde, Alaunerde, Thorerde, Zirkonerde, Chromoxyd, Uranoxyd, Manganoxydul, Manganoxyd, Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxyd, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxydul, Platinoxyd, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Oxyd.

c. Mit Erden zu glasartigen und andern Verbindungen, und zu mehreren Fossilien.

d. Mit mehreren schweren, nicht sauren Metalloxyden, theils auf trockenem, theils auf nassem Wege, namentlich mit den Oxyden des Zinks, Zinns, Blei's und Goldes.

e. Mit mehreren nicht sauren organischen Stoffen, z. B. mit Weingelst.

C. Kaliumhyperoxyd. KO^3 .

VON GAY-LUSSAC u. THÉNARD entdeckt. — *Bildung und Darstellung.*

1. Kalium entzündet sich in Luft oder Sauerstoffgas bei 60 bis 80°, wenn man nur seine Oberfläche erneuert, und verbrennt mit blendend weißem oder rothem lebhaften Feuer zu Kaliumhyperoxyd.

Als Unterlage dient ein mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenes Platin- oder Silber-Blech. — 2. Das Kaliumhyperoxyd bildet sich auch beim Verbrennen des Kaliumsuboxyds und bei fortgesetztem Glühen des trocknen Kali's und des Kalihydrats (oder des mit Kalium gemengten Kalihydrats, H. DAVY) in trockenem Sauerstoffgas. — 3. Urein erhält man das Kaliumhyperoxyd beim gelinden Erhitzen des Kaliums mit Stickoxydulgas, Stickoxydgas, Salpeter oder einigen Metalloxyden, und auch beim Glühen des Salpeters. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Eigenschaften. Pomeranzengelb. Schmilzt etwas schwieriger, als Kalihydrat, zu einem braunen, durchsichtigen Oel, und krystallisirt beim Erkalten in Blättern. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

	GAY-LUSSAC u. THÉNARD.		
	Berechnung.		
K	39,2	62,03	65
3 O	24	37,97	35
KO ³	63,2	100,00	100

Zersetzungen. 1. Durch Weißglühhitze in Kali und Sauerstoffgas. H. DAVY. — 2. Durch Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur, unter Aufbrausen und Erhitzung, in Sauerstoffgas und wässriges Kali, durch kohlen-saures oder salzsaures Gas in der Hitze in Sauerstoffgas und kohlen-saures Kali, oder in Sauerstoffgas, Wasser und Chlorkalium. — 3. Durch brennbare Körper. In Wasserstoffgas erhitzt, [17] erzeugt es ohne Lichtentwicklung Kalihydrat und Wasser: mit Kohle geglüht, bildet es unter heftiger Entzündung kohlen-saures Kali; ähnlich wirkt es auf Harz, Holz und Eiweißstoff; mit Phosphor bildet es unter sehr heftiger Feuerentwicklung phosphor-saures Kali, mit Schwefel unter geringer Entzündung schwefel-saures Kali mit wenig Schwefelkalium; in schweflig-saurem Gase erhitzt, erzeugt es unter Entzündung schwefel-saures Kali und Sauerstoffgas; in Phosphor- oder Schwefel-Wasserstoffgas erhitzt, bildet es unter Feuerentwicklung Phosphor- oder Schwefel-Kalium; in Salpetergas erhitzt, erzeugt es salpetrig-saures Kali und Untersalpetersäure-Dampf; durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas erhält man ohne Feuerentwicklung Kalihydrat und Stickgas. Es oxydirt unter Feuerentwicklung: Kalium, Arsen, Antimon, Zinn, Zink und Kupfer; ohne Feuerentwicklung: Wismuth, Blei und Eisen, und selbst Silber und Platin. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Kalium und Wasserstoff.

Wasserstoff-Kalium?

Kalium, in reinem Wasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, absorbiert ungefähr $\frac{1}{4}$ soviel von diesem Gase, als es mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und verwandelt sich in ein graues, nicht metallglänzendes, unter der Glühhitze unschmelzbares Pulver. Durch Glühhitze zerfällt es in Kalium und Wasserstoffgas; durch Quecksilber, besonders heisses, in Kaliumamalgam und Wasserstoffgas. Es entzündet sich an der Luft. Mit Wasser entwickelt es ungefähr $\frac{3}{4}$ soviel Wasserstoffgas, als das darin enthaltene Kalium entwickelt haben würde; entzündet sich ebenfalls auf dem Wasser. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die Existenz dieses Körpers läugnet H. DAVY. — JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, 203) bestätigt dieselbe und gründet auf diese Absorp-

tion des Wasserstoffgases durch Kalium die Abscheidung des Wasserstoffgases von Sumpfgas und überzeugendem Gas.

Erhitzt man Kalium in Wasserstoffgas, so erhält dieses die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden und mit lebhafter Flamme und alkalischem Nebel zu verbrennen; aber beim Erkalten setzt es das Kalium wieder ab und verliert seine Selbstentzündlichkeit. H. DAVY. — Bei der Bereitung des Kaliums aus Eisenfelle und Kalihydrat entwickelt sich nach SEMENTINI ein farbloses Gas, schwerer als Wasserstoffgas, welches sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit blassgelber Flamme entzündet, Wasser und Kali bildend, aber, einige Stunden sich selbst überlassen, oder mit Wasser in Berührung, einen Theil des Kaliums und dadurch seine Entzündlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur verliert, ob es gleich noch etwas Kalium enthält. Dieses Gas hält SEMENTINI für *Kaliumwasserstoffgas*; es ist jedoch mit BERZELIUS und BRUNNER als Wasserstoffgas zu betrachten, in welchem Kaliumdampf, der sich beim Erkalten wieder absetzt, verbreitet ist.

Kalium und Kohlenstoff.

A. Kohlenstoff-Kalium?

Kohle, mit Kalium einer Glühhitze ausgesetzt, bei welcher das Kalium hätte verdampfen müssen, braust nachher mit Wasser auf. H. DAVY. [18] Vielleicht ist manche sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündende, also pyrophorische Kohle ein Kohlenstoffkalium. — Auch die schwarze Masse, welche bei der Bereitung des Kaliums nach CURAUDAU's oder BRUNNER's Weise übergeht, sieht BERZELIUS als ein Kohlenstoffkalium an. [Wohl meistens zur Krokonsubstanz gehörig.]

B. Kohlensaures Kali.

a. *Einfach.* — *Basisch, ungesättigt kohlensaures Kali* (BERTHOLLET), *mildes, luftvolles Pflanzenlaugensatz, Weinstreinsatz, gereinigte Pottasche; Alkali vegetabile fixum. Sal tartari, Cineres clavellati depurati.*

Darstellung. 1. *Pottasche.* Aus der Asche der Pflanzen der Binneländer, welche vorzüglich aus kohlensaurem, schwefelsaurem und kieselsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde und Eisen- und Mangan-Oxyd besteht. Man laugt die Asche in Büten mit Wasser aus, welches vorzüglich die 4 zuerst genannten Stoffe (5 bis 32 Proc. der Asche betragend) auszieht, und kocht die erhaltene Lauge in eisernen Pfannen so weit ein, dass sie beim Erkalten zu einer braunen Masse gesteht. Die braune Farbe rührt von der organischen Materie her, welche aus dem noch in der Asche enthaltenen Holz, aus dem Holze der Büten, und aus dem Stroh, welches sich vor den Hähnen befindet, durch welche man die Lauge aus den Büten ablässt, ausgezogen wurde. Die so erhaltene *rohe Pottasche* wird in Flammöfen, auf einem ebenen Heerde, über welchen die Flamme schlägt, unter Umarbeiten mit einer eisernen Krücke bis zum Glühen erhitzt, bis alles Wasser verjagt und die organische Materie verbrannt ist. *Gebrannte, calcinirte Pottasche, Cineres clavellati.* Diese enthält außer kohlensaurem Kali: An in Wasser unlöslichen Unreinigkeiten: Asche, Kohlen, Steinchen des Flammofens u. s. w.; an löslichen: viel Chlorkalium, viel schwefelsaures und kieselsaures Kali, und Spuren von mangansaurem Kali (welches der Pottasche die bläuliche Farbe ertheilt), phosphorsaurem Kali, v. KOBELL (*Kast. Arch.* 8, 322), kohlensaurem Natron, BERTHIER, und Kupferoxyd, SARZEAU (*J. Pharm.* 18, 658). — Eine vorzügliche Pottasche, aus Holzasche erhalten, aus dem Kasanschen hält in

100 Th. 1) nicht in Wasser löslich: Kalk 0,054, Alaunerde 0,012, Mangan-
oxyd 0,013, Kieselerde 0,132; 2) in Wasser löslich: Kali 47,455, mit Kohlen-
säure 25,890 und Kieselerde 0,344 verbunden, schwefelsaures Kali 17,062,
phosphorsaures Kali 0,443, Chlorkalium 3,965, kohlensaures Natron 4,630. In
dieser Pottasche kommen auf 8 At. Kali 9 At. Kohlensäure. R. HERMANN
(J. pr. Chem. 22, 442). — PREUSS (Ann. Pharm. 31, 239) glaubt auch Iod in
einer Pottasche gefunden zu haben.

2. *Gereinigte Pottasche, Cineres clavellati depurati.* Man
löst die käufliche Pottasche in 2 Th. kochendem Wasser, kocht die
durch weißes Fließpapier oder gebleichte Leinwand geseibte Lösung
in einem eisernen Kessel zu bedeutender Concentration ab, lässt sie
in der Kälte einige Tage ruhig stehen, bis alles schwefelsaure Kali
angeschossen ist, und gießt sie von den Krystallen ab. Sollte sie noch,
mit Salzsäure übersättigt, salzsauren Baryt trüben, so [19] ist noch-
maliges Abdampfen und Erkalten nöthig, damit der Rest des schwe-
felsauren Kali's anschiesse. Die abgegossene Flüssigkeit wird dann
so weit eingekocht (ungefähr bis zu 1,43 spec. Gew.), bis sie sich
mit einer Salzhaut bedeckt, die sich durch Umrühren der kochenden
Flüssigkeit nicht mehr entfernen lässt, hierauf unter beständigem
Umrühren abgekühlt, wo das meiste kohlensaure Kali krystallisirt.
Man lässt von diesem im Spitzbeutel die Mutterlauge ablaufen, welche
neben viel kohlensaurem Kali vorzüglich Chlorkalium und kieselsau-
res Kali enthält, wäscht die Krystallmasse mit wenig kaltem Wasser
und befreit sie endlich durch Erhitzen in Kesseln von Gusseisen,
Silber oder Platin bis zum anfangenden Glühen vom Wasser. Etwas
Chlorkalium und kieselsaures Kali bleibt beigemischt; die Kieselerde
lässt sich durch Kohle entziehen, s. u., aber alles Chlorkalium lässt
sich nicht wohl entfernen.

1 Th. käufliche Pottasche bloß mit ungefähr 0,6 Th. kaltem Wasser zu
übergießen, und nach längerem Umrühren durchzuseihen und abzudampfen,
ist minder ökonomisch, weil im Rückstande viel kohlensaures Kali bleibt. Man
will hierdurch die Auflösung des schwefelsauren Kali's verhüten, die dennoch
möglich ist, weil sich die Pottasche mit dem Wasser erhitzt; dieser Zweck
lässt sich durch Abdampfen und Erkalten der in der Hitze erhaltenen Lösung
besser erreichen. — Dampf man die vom schwefelsauren Kali ganz oder
größtentheils befreite Lösung ohne Weiteres ab, wie es gewöhnlich geschieht,
so bleibt alles Chlorkalium und alles kieselsaure Kali beigemengt. Die eben
angegebene Weise, diese beiden Stoffe durch Krystallisiren des kohlensauren
Kali's größtentheils zu entfernen, rührt von MAYER (Pogg. 46, 651) her. —
Um das kohlensaure Kali von aller Kieselerde zu befreien, stellt man nach
ARTUS (J. pr. Chem. 15, 124) die Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali
in 1 Th. Wasser mit $\frac{1}{4}$ Th. Kohlenpulver unter öfterm Umrühren 24 Stunden
hin und filtrirt sie dann. — Das mangansaure Kali der Pottasche wird durch
die desoxydirende Wirkung der Selbzeuge meistens zerstört; doch nimmt
oft auch die gereinigte Pottasche beim Erhitzen bis zum Glühen eine bläuliche
Farbe durch eine Spur dieses Salzes an, was aber auch von hineingefallener
Asche herrühren kann.

3. *Weinsteinsalz, Sal Tartari.* Man erhitzt gereinigten Wein-
stein in einem bedeckten eisernen, silbernen oder Platin-Tiegel bis
zum schwachen Glühen, zieht aus dem kohligen Rückstande, den
man in einen Kessel von Eisen, Silber oder Platin bringt, das kohlen-
saure Kali durch heißes Wasser aus, stellt das Filtrat einige Tage
in Glas oder Porcellan hin, damit der kohlensaure Kalk sich aus-
scheide, filtrirt wieder, dampft in Eisen, Silber oder Platin zur

Trockne ab, übergießt den Rückstand mit 3 Th. kaltem Wasser, decanthirt die Lösung nach 3 Tagen vom Ungelösten, und dampft sie zur Trockne ab. Das so erhaltene Weinsteinsalz hält nach WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 24, 17) nur Spuren von Chlor, Kalk, Bittererde und Kieselerde; nach KOBELL hält das Weinsteinsalz auch etwas phosphorsaures Kali. — Wendet man hierzu rohen Weinstein an, so bildet sich aus dem darin enthaltenen Ferment viel Cyankallium, welches dem [20] kohlen-sauren Kali beigemischt bleibt. — Auch der käufliche gereinigte Weinstein bedarf vor der Anwendung noch einer Reinigung. Entweder löst man ihn in kochendem Wasser, und lässt ihn aus dem Filtrat anschleifen; oder man wäscht ihn auf dem Leintuche mehrmals mit kaltem Wasser, WACKENRODER; oder man kocht ihn feingepulvert in einem Glaskolben mit gleichviel Wasser und $\frac{1}{16}$ Salzsäure 1 Stunde lang, giest die Kalk haltende Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, und wäscht den Weinstein auf einem Filter so lange mit Wasser, bis dieses weder durch kles-saures Kali noch durch Silberlösung getrübt wird. STÜCKENBERG und DULK (*N. Br. Arch.* 20, 60). — Glüht man den Weinstein in einer Paplertute in freiem Feuer, so ist Verunreinigung und Verlust kaum zu vermeiden. Beim Glühen im irdenen Tiegel nimmt das Kali Kieselerde aus diesem auf. Dieses wird nach WACKENRODER vermieden, wenn man ihn mit einem Brel aus Stärkmehl und Gummischleim austreicht.

4. *Schwarzer Fluss, Fluxus niger.* Das Gemenge von kohlen-saurem Kali und Kohle, durch Verpuffen eines Gemenges von 2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten. Hieraus lässt sich durch Wasser das kohlen-saure Kali ausziehen. — Trägt man das Gemenge nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel, so ist der Rückstand frei von salpetrigsaurem Kali, hält jedoch Cyankallium, selbst bei Anwendung von gereinigtem Weinstein, nur dann weniger. Entzündet man das in einer eisernen Pfanne befindliche Gemenge durch einen glühenden Drath, so ist die Zersetzung unvollständig, wofern man die Pfanne nicht hinterher bis zum Glühen erhitzt, und die Masse hält salpetrigsaures Kali, jedoch kein Cyankallium. WACKENRODER.

5. *Weißer Fluss, Fluxus albus.* Man entzündet ein Gemenge von Weinstein und Salpeter zu gleichen Theilen. — Die verpuffte Masse ist weiß, weil bei diesem Verhältnisse der Sauerstoff der Salpetersäure im Salpeter mehr als hinreicht, um den Kohlenstoff der Weinsäure im Weinstein zu verbrennen; aber deshalb hält sie viel salpetrigsaures und auch wohl noch salpetersaures Kali.

6. *Nitrum fixum.* Man lässt Salpeter mit Kohle verpuffen. — Entweder trägt man in Salpeter, der in einem Tiegel zum Schmelzen gebracht ist, nach und nach Kohlenpulver, bis es keine Verpuffung mehr bewirkt, oder man trägt das Gemenge von ungefähr 3 Th. Salpeter und 1 Th. Kohlenpulver nach und nach in einen glühenden Tiegel und glüht diesen noch einige Zeit. Die Masse hält etwas salpetrigsaures Kali und Cyankallium, außerdem schwefel-saures Kali, Chlorkallium, Kalk und kleselsaures Kali (theils von der Kohle, theils vom Tiegel). WACKENRODER.

7. Man glüht essigsäures Kali, und zieht die kohlige Masse mit Wasser aus. — Zu diesem Zwecke bereitet man reines essigsäures Kali nach folgenden Weisen: a. Man sättigt destillirten Essig mit gereinigter Pottasche, entfernt aus der Flüssigkeit die Schwefel- und Salz-Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Baryt und essigsaurem Silberoxyd, und dampft das Filtrat ab. DULK und GRUBER. Aber das nach dem Glühen bleibende kohlen-saure Kali nimmt beim Auflösen in Wasser viel von dem zugleich erzeugten kohlen-sauren Baryt auf; auch wird hierdurch nicht der Kalk und die Kieselerde entfernt, die sich in der gereinigten Pottasche finden. WACKENRODER. — b. Man fällt Bleizucker durch Weinsteinsalz [oder durch schwefel-saures Kali] in richtigem Verhältnisse. Das Filtrat, abgedampft und im Silber-tiegel geglüht, liefert ein reines Product. WACKENRODER.

8. Man glüht kleeisaures Kali. — Man kocht Pottaschenlösung ein, bis das kohlensaure Kali krystallisirt, löst die nach dem [21] Erkalten erhaltenen Krystalle in 2 Th. Wasser, sättigt sie mit käuflicher Kleesäure, reinigt das einfach kleeisaure Kali durch Filtriren und Krystallisiren, löst 3 Th. Krystalle in 6 Th. Wasser auf, fügt dazu in der Hitze 2 Th. Kleesäure, in 4 Th. Wasser gelöst, sammelt das beim Erkalten anschleissende zweifach kleeisaure Kali auf dem Filter, wäscht es mit Wasser, bis die Flüssigkeit Silberlösung nicht mehr trübt, und bringt es in einen glühenden Platin- oder Silber-Tiegel. So erhält man völlig reines kohlensaures Kali. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 305).

9. Man erhitzt zweifach kohlensaures Kali. — Da das zweifach kohlensaure Kali aus Pottaschenlösung bereitet zu werden pflegt, so hält es noch Kieselerde; man darf es daher im Silbertiegel nicht bis zum Glühen erhitzen, damit sich die Kieselerde nicht wieder mit dem Kali vermischt; beim Auflösen in Wasser bleibt sie zurück. BERZELIUS. — WACKENRODER fand in dem so dargestellten kohlensauren Kali noch ziemlich viel Kieselerde und Chlorkalium, aber weder Kalk noch Bittererde.

10. Man fällt aus der weingeistigen Lösung des essigsauren Kali's durch hineingeleitetes kohlensaures Gas kohlensaures Kali. — LANDMANN (*Bull. de la Soc. imp. de Mosc.* 1838, 58; auch *Pogg.* 46, 650) glüht schwefelsaures Kali mit $\frac{1}{3}$ Kohle, löst das erhaltene Schwefelkalium in Holzessig, schäumt den Theer ab, kocht die Lösung mit Wasser und Blutlaugenkohle, dampft das Filtrat zur Trockne ab, schmelzt das Salz gelinde in eisernen Gefäßen, so dass sich keine Essigsäure entwickelt, löst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt, dampft zur Trockne ab, löst das weisse Salz in Weingeist bis zur Sättigung, und leitet hierdurch einen Strom von kohlensaurem Gas, welches einfach- und zweifach-kohlensaures Kali fällt. Der Niederschlag, ausgepresst und gegläut, liefert reines kohlensaures Kali. Aus dem Filtrat lässt sich noch Essignaphta darstellen.

WACKENRODER zieht die Methode 3 den übrigen vor.

Verunreinigungen des kohlensauren Kali's: Schwefelsaures Kali. Trübung mit salzsaurem Baryt bei überschüssiger Salzsäure. — *Chlorkalium.* Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd bei überschüssiger Salpetersäure. — *Phosphorsaures Kali.* Flockiger Niederschlag nach längerem Kochen mit überschüssiger Salzsäure, bis alle Kohlensäure verjagt ist, beim Zufügen von wenig salzsaurem Kalk und überschüssigem Ammoniak. — *Salpeter- oder salpétrig-saures Kali.* Die Auflösung des Salzes in überschüssigem Vitriolöl zeigt beim Uebergießen mit etwas Eisenvitriollösung Rührung. — *Cyankalium.* Bildung von Berlinerblau beim Zufügen von schwefelsaurem Eisenoxyd-Oxydul, dann von überschüssiger Salzsäure. — *Natron.* Man sättigt das kohlensaure Kali mit Essigsäure, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in Weingeist, fällt hieraus das Kali durch Zweifach-Chlorplatin, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, dampft ab, und stellt durch Erkalten die leicht zu unterscheidenden Krystalle des schwefelsauren Natrons dar. — *Kohlensaurer Kalk.* Löst sich zum Theil durch Vermittlung des kohlensauren Kali's in Wasser. Eine solche Lösung setzt beim längeren Stehen den kohlensauren Kalk krystallisch ab; sie trübt sich nach dem Neutralisiren mit Essigsäure bei Zusatz von Kleesäure. — *Kieselerde.* Bleibt beim Auflösen in Wasser theils zurück, löst sich theils, oft in großer Menge, als kieselsaures Kali. Diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, gibt, wenn sie reich an Kieselerde ist, eine Gallerte, wenigstens beim Abdampfen; jedenfalls lässt das Gemisch, zur Trockne abgedampft und dann mit Wasser behandelt, welches das Chlorkalium löst, die Kieselerde zurück. — *Kupferoxyd.* Das mit Essigsäure neutralisirte Salz zeigt die Reactionen des Kupfers.

Weisse feste Masse, von ungefähr 2,2643 spec. Gew. [22] KARSTEN, in starker Rothglühhitze schmelzend, in der Weissglühhitze verdampfend. Schmeckt sehr alkalisch, wirkt alkalisch auf die Pflanzenfarben, aber nur wenig ätzend.

	Berechnung.		VAUQUE- LONG- LIN. CHAMP.		URE.	DALTON.	BÉRARD.
KO	47,2	68,2	67	67,59	68,6	68,9	70,21
CO ²	22	31,8	33	32,41	31,4	31,1	29,79 -
KO, CO ²	69,2	100,0	100	100,00	100,0	100,0	100,00

Das Salz wird in der Glühhitze durch Wasserdämpfe in Kalihydrat und in kohlen-saures Gas zersetzt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Mit 2 At. Kohle weißgeglüht, bildet es Kohlenoxyd-gas und Kalium; mit Silicium geglüht: Kohle, Kohlenoxyd-gas und kiesel-saures Kali.

Zweifach gewässertes einfach-kohlen-saures Kali schießt aus einer concentrirten wässrigen Auflösung des Weinstein-salzes oder der Pottasche bei längerem Stehen an. — Trübe, rhombische Oktaeder mit abgestumpften Endspitzen (Fig. 42); die Winkel des Rhombus = 122 und 58°. vgl. BÉRARD (*Ann. Chim.* 71, 50); GISEE (*Scher. Ann.* 4, 294); FABBRONI, welcher sich irrigerweise für den Entdecker hält (*Ann. Chim. Phys.* 25, 5); PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 468); WACKENRODER (*Kastn. Arch.* 11, 222); PLANCHE u. LECANU (*J. Pharm.* 12, 337).

	Berechnung.		GISEE.	BÉRARD. PHILLIPS.	
KO	47,2	54,13	55	79,4	79
CO ²	22	25,23	25		
2HO	18	20,64	20	20,6	21
KO, CO ² , 2HO	87,2	100,00	100	100,0	100

Wässriges kohlen-saures Kali, Weinsteinöl, Oleum tartari per deliquium, Liquor nitri fixi. Das trockne und das krystallisirte Salz zerfließen schnell an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit. — 10 Th. trocknes kohlen-saures Kali, einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft 42 Tage dargeboten, ziehen 36 Th. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 423). — 1 Th. kohlen-saures Kali braucht zur Auflösung bei 3° 1,05, bei 6° 0,962, bei 12,6° 0,9, bei 26° 0,747 und bei 70° 0,49 Th. Wasser. OSANN. — Die concentrirteste, 48,8 Procent Salz enthaltende, Auflösung hat ein spec. Gewicht von 1,54, und kocht erst bei 113°, DALTON.

Gehalt des wässrigen einfach-kohlen-sauren Kali's an trockenem Salze nach TUNNERMANN (N. Tr. 18, 2, 20); bei 15°.

Sp.	Gw.	Proc.	Sp.	Gw.	Proc.	Sp.	Gw.	Proc.	Sp.	Gw.	Proc.
1,4812	40,504		1,3585	30,349		1,2252	19,580		1,0940	8,811	
1,4750	40,139		1,3480	29,360		1,2150	18,601		1,0829	7,832	
1,4626	39,160		1,3378	28,391		1,2020	17,622		1,0719	6,853	
1,4504	38,181		1,3277	27,412		1,1892	16,643		1,0611	5,874	
1,4384	37,202		1,3177	26,432		1,1766	15,664		1,0505	4,895	
1,4265	36,223		1,3078	25,454		1,1642	14,685		1,0401	3,916	
1,4147	35,244		1,2980	24,475		1,1520	13,706		1,0299	2,934	
1,4030	34,265		1,2836	23,496		1,1400	12,727		1,0188	1,958	
1,3915	33,286		1,2694	22,517		1,1282	11,748		1,0098	0,979	
1,3803	32,307		1,2554	21,538		1,1166	10,769		1,0048	0,489	
1,3692	31,328		1,2417	20,539		1,1052	9,790				

[23] b. *Anderthalb kohlen-saures Kali?* — Die wässrige Lösung des zweifach kohlen-sauren Kali's, so lange gekocht, als sie noch Kohlen-säure entwickelt, oder die Lösung von 1 At. einfach und 1 At. zweifach kohlen-saurem Kali in heißem Wasser gibt beim Erkalten Krystalle des anderthalb sauren Salzes, an der Luft zerfließlich, nicht in Weingeist löslich. BERTHOLLET, BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 104).

Das Dasein dieses Salzes ist nach H. ROSE's Versuchen zweifelhaft. s. (II, 22, unten).

c. *Zweifach kohlen-saures Kali.* — BRTHOLLET's *neutrales kohlen-saures Kali.* — Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — 1. Man sättigt eine concentrirte Lösung des einfach kohlen-sauren Kali's mit kohlen-saurem Gas; das schwieriger lösliche zweifach saure Salz schießt grösstentheils an. — Man kann das sich bei der Weingährung entwickelnde kohlen-saure Gas mittelst einer Schenkelröhre in die Pottaschenlösung leiten, oder die Lösung in einer offenen Schale in den mit Kohlensäure gefüllten Raum über der gährenden Flüssigkeit stellen. — Oder man entwickelt das kohlen-saure Gas aus Kreide, Marmor u. s. w. mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt es zuerst durch eine halb mit Wasser gefüllte Flasche gehen, um es von fortgerissenen Unreinigkeiten zu befreien, dann zur Pottaschenlösung treten. Diese befindet sich entweder in mehreren, mittelst Schenkelröhren verbundenen Woulfeschen Flaschen, oder in einer einzigen grossen Flasche. Der Apparat lässt sich so einrichten, dass die Entwicklung der Kohlensäure genau in demselben Verhältnisse vor sich geht, in welchem sie absorbiert wird. Hierzu dient entweder die (4. A. I, 544, unten) beschriebene Gasentwicklungsglocke von MOHR (App. 41); oder eine Woulf'sche Flasche, mit Kreidestücken gefüllt, durch deren eine Mündung eine enge Schenkelröhre mit ihrem innern Ende bis auf den Boden geht, während das äussere Ende in ein Gefäss mit verdünnter käuflicher Salzsäure taucht. Zuerst entwickelt man kohlen-saures Gas so rasch und reichlich, dass die Luft aus sämtlichen Gefässen durch die offen gelassene Mündung des letzten ausgetrieben, und der ganze Raum mit kohlen-saurem Gas gefüllt wird. Hierauf verschließt man diese Mündung. Im Verhältniss, als nun das Gas absorbiert wird, dringt wieder Salzsäure unter MOHR's Glocke, oder geht Salzsäure durch die Schenkelröhre in die mit Kreide gefüllte Woulf'sche Flasche über und entwickelt Kohlensäure. — Die Schenkelröhren, welche das Gas zu der Kalllösung leiten, dürfen nicht in dieselbe tauchen, weil sie sich durch das daran anschliessende zweifach kohlen-saure Kali schnell verstopfen; auch liefert die Lösung schönere, grössere Krystalle, wenn sie nicht durch das Blasenwerfen bewegt wird. — Immer erfolgt die Absorption langsam, jedoch um so schneller, je concentrirter die Pottaschenlösung; grössere Mengen derselben sind erst in 8 Tagen völlig gesättigt. — Aus der gewöhnlichen Pottaschenlösung schlägt die Kohlensäure im Anfang viel Kieselerde nieder, welche nur zum Theil durch Umschütteln und Abgießen der Flüssigkeit von den Krystallen getrennt werden kann. Daher ist es gut, die Pottaschenlösung durch Kohle (4. A. II, 19) zuvor von der Kieselerde zu befreien. — Halten sie Kieselerde beigemengt, so löst man sie in Wasser von 60° bis zur Sättigung, filtrirt, und lässt durch starkes Erkalten krystallisiren; aber hierbei verliert man viel, weil sich schon während der Lösung Kohlensäure entwickelt und einfach-saures Salz bildet, und noch mehr, wenn man den Rest des Salzes aus der Mutterlauge durch gelindes Abdampfen zu gewinnen sucht. vgl. WEITZEL (*Ann. Pharm.* 4, 80); MOHR (*Ann. Pharm.* 29, 268).

2. Man sättigt das schwach befeuchtete feste [24] einfach-kohlen-saure Kali mit Kohlensäure. — WÖHLER (*Ann. Pharm.* 24, 49) verkohlt Weinstein im bedeckten Tiegel, befeuchtet die erhaltete kohlige Masse mit wenig Wasser, bringt sie in ein passendes Gefäss, und leitet kohlen-saures Gas bis zur Sättigung hinein. Die Absorption erfolgt äusserst rasch, unter starker Erhitzung, daher das Gefäss mit kaltem Wasser zu umgeben ist. Hierauf zieht er die Masse bei 60° mit wenig Wasser aus, filtrirt und erkaltet, wo das meiste Salz in grossen Krystallen anschleift. — DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 305) dampft ein Gemenge von 3 Th. kohlen-saurem Kali, 1 Th. Stärkmehl und 4 Th. Wasser zur Trockne ab, glüht den Rückstand und behandelt die kohlige Masse wie WÖHLER. — CRUZBURG (*Kastn. Arch.* 17, 252) zerreibt das halbtrockne kohl-saure Kali zu Pulver, befeuchtet dieses mit Weingeist und setzt es dem kohlen-sauren Gase aus, bei dessen Absorption es sich merklich erwärmt, und zu einer trocknen Masse zusammenbackt. Diese wird

zerrieben, mit sehr schwachem Weingeist befeuchtet, und nochmals dem kohlen-sauren Gase dargeboten, wodurch sie völlig gesättigt wird.

3. Man erwärmt wässriges einfach kohlen-saures Kali mit andert-halb kohlen-saurem Ammoniak, wobei ätzendes Ammoniak entweicht. CARTHEUSER (*Acta Ac. El. Mogunt.* 1757, 1, 149). — Die Arbeit wird in einem Destillirgefäße vorgenommen, um das übergehende Ammoniak benutzen zu können. — DUFLOS (*Br. Arch.* 29, 50) erhitzt die filtrirte Lösung von 4 Th. kohlen-saurem Kali in 4 Th. Wasser in einem Kolben, der sich im kochen-den Wasserbade befindet, fügt dazu 1 Th. käufliches kohlen-saures Ammoniak in Stücken, setzt den Helm auf, erhitzt 1 oder mehrere Stunden, lässt erkalten und sammelt die Krystalle; die übrige Lauge, noch einmal auf dieselbe Weise mit 1 Th. kohlen-saurem Ammoniak behandelt, liefert noch eben so viel Krystalle, und die Mutterlauge von diesem beim Abdampfen und Erkalten noch einige, im Ganzen $4\frac{2}{3}$ Th. — BUCHOLZ (*Taschenb.* 1817, 148) und TROMSDORFF (*N. Tr.* 17, 1, 17) erhielten bei dieser Methode nur wenig Krystalle.

4. Man versetzt eine concentrirte, auf 75° erwärmte Lösung von einfach-kohlen-saurem Kali allmählig blofs mit halb soviel Essig-säure oder Weinstein, als zur Sättigung sämmtlichen Kali's nöthig ist, bis die Flüssigkeit stark zu brausen beginnt, und filtrirt, worauf in der Kälte viel zweifach-kohlen-saures Kali anschiefst. SEHLMAYER (*Kastn. Arch.* 2, 495); FÜLIX (*Br. Arch.* 38, 151).

Die auf eine dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann durch gelindes Drücken zwischen Fließspapier getrocknet.

Wasserhelle, grofse Krystalle. Xsystem 1 u. 2gliedrig. Grund-form: Gerade rhomboidische Säule (*Fig.* 90). Blätterdurchgang parallel mit t, l und l. t: f rückwärts = 127° 35'; t: l = 126° 45'; t: l = 103° 25'; l: l = 156° 50'; l: f = 128° 50'; l: f = 105° 40'; t: u = 111°; u: u = 139°. Durch die sich vergrößernde l-Fläche verschwindet oft die l- und f-Fläche. BROOKK (*Ann. Phil.* 22, 42). Schmeckt salzig, schwach alkalisch, doch nicht mehr caustisch; reagirt schwach alkalisch.

	Berechnung.		BERG- MAN.	VAUQUE- LIN.	KIR- WAN.	PELLE- TIKR.	VAL. ROSE.	BÉRARD.
KO	47,2	47,1	48	46	41	40	53	48,92
2CO ²	44	43,9	20	47	43	43	43	42,01
HO	9	9,0	32	7	16	17	4	9,07
Krystallistr.	100,2	100,0	100	100	100	100	100	100,00

[25] Die trocknen Krystalle sind luftbeständig. Im Vacuum über Vitriölöl verlieren sie in 24 St. blofs 0,05 Procent, und in einer lufthaltigen Glocke über Kalihydrat 0,47 Procent. H. ROSE. — Sie verlieren durch stärkeres Erhitzen die Hälfte der Säure nebst dem Wasser. Das in Wasser gelöste Salz verliert viel leichter die Hälfte seiner Säure. Die verdünnte kalte Lösung für sich im Vacuum entwickelt Kohlensäure in Blasen, in 20 Stunden, bei öfterem Auspumpen 4,52 Procent. Hält das Vacuum Vitriölöl, mit so viel Wasser verdünnt, dass es nicht das Gefrieren der Lösung bewirkt, so liefert die in großen Blasen kochende Lösung unterscheidbare Krystalle von zweifach und einfach (nicht von anderthalb) kohlen-saurem Kali, ungefähr zu gleichen Atomen. Die Lösung dieses Krystallgemenges in Wasser zeigt bei der nochmaligen Behandlung im Vacuum nochmals Aufkochen; bei der dritten Behandlung nicht mehr. Nach dieser hat das Salz 10,62 Proc. Kohlensäure verloren, und bei wiederholter Behandlung würde blofs einfach kohlen-saures Kali bleiben. — Auch unter einer lufthaltenden Glocke über Vitriölöl verliert die Lösung, bei 15 bis 18° bis zur Trockne verdunstend, 6,36 Proc. Kohlensäure; hält die lufthaltende

Glocke außer Vitriolöl zugleich Kalihydrat, so beträgt nach dem Verdunsten zur Trockne der Kohlensäureverlust 18,25 Proc., also beinahe die Hälfte. — Die Auflösung des zweifach kohlensauren Kali's, an der Luft gekocht, verliert in $\frac{1}{2}$ Stunde 11,85, bei längerem Kochen, unter Ersetzung des Wassers fast die Hälfte der Kohlensäure, so dass fast bloß einfachsaures Salz bleibt. Beim Kochen unter stärkerem Druck beträgt der Verlust an Kohlensäure in derselben Zeit weniger. H. ROSK (*Pogg.* 34, 149.) Das Salz löst sich in 4 Th. kaltem, in $\frac{5}{6}$ Th. kochendem Wasser und in 1200 Th. heissem Weingeist. vgl. BERGMAN (*Opusc.* 1, 13), BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 257).

Kalium und Boron.

A. *Boronkalium?* — Nach H. DAVY vereinigen sich beide Stoffe, ohne Feuerentwicklung, zu einer grauen metallischen, die Elektrizität leitenden Masse, welche im Wasser in Kali und Boronwasserstoffgas zerfällt. Nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD erhält man durch Erhitzen der beiden Stoffe nur ein Gemenge, und keine chemische Verbindung derselben.

B. Boraxsaures Kali.

a. *Einfach.* — 100 Th. Boraxsäure, mit überschüssigem kohlensauren Kali geglüht, treiben eine Menge von Kohlensäure aus, welche 139 Th. Kali angehört. ARFVEDSON. — Man erhält die Verbindung rein beim Zusammenschmelzen von 1 At. (= 34,8 Th. verglaster oder 61,8 Th. krystallisirter) Boraxsäure mit 1 At. (= 69,2 Th.) trockenem kohlensauren Kali. In starker Weifsglühhitze schmelzbar, schwierig in Wasser löslich; daraus nicht deutlich krystallisirend, von ätzend alkalischem Geschmack, an der Luft so lange Kohlensäure anziehend, bis es in ein Gemenge von 1 At. einfach-kohlensaurem Kali und 1 At. zweifach-boraxsaurem Kali zerfallen ist. BERZELIUS (*Pogg.* 34, 568).

b. *Zweifach.* — Man übersättigt wässriges kohlensaures Kali in der Siedhitze mit Boraxsäure, fügt hierzu Kalilauge [26], bis die Flüssigkeit alkalisch wird, und lässt krystallisiren. Zuerst schießt Salz d an, hierauf aus der Mutterlauge Salz b. — Regelmäßig 6seitige Säule, spitzes Rhomboeder, oft an den Seitenecken abgestumpft, und doppelt 6seitige Pyramide (*Fig.* 135, 151, 154 und 151). Schmeckt schwach alkalisch, rüthet Curcuma, bläht sich im Feuer gleich dem Borax auf und schmilzt dann zu einem klaren Glase. Löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser. GM.; LAURENT.

Berechnung.			ARFVEDSON.	Berechnung.			LAURENT.
KO	47,2	57,56	58,16	KO	47,2	29,17	28,5
BO ⁵	34,8	42,44	41,84	2 BO ³	69,6	43,02	43,7
				5 HO	45	27,81	27,8
a	82,0	100,00	100,00	b, kryst.	161,8	100,00	100,0

c. *Dreifach.* — Bildet sich bisweilen auf der Oberfläche der obigen Flüssigkeit in rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, die auf die Seitenkanten gesetzt sind (also m-, t- und a-Flächen des 2 und 2gliedrigen Systems). Luftbeständig, leicht schmelzbar unter Aufschäumen. LAURENT.

d. *Sechsfach.* — Krystallisirt aus der Flüssigkeit, wenn sie neutral ist oder Lackmus rüthet. — Gerade rectanguläre Säule, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt; meist hemitropisch. Sehr glänzend.

Bläut geröthetes Lackmus schwach. Luftbeständig. Löst sich wenig in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Wasser. Die Lösung, mit Lackmustinctur gebläut, wird durch Zusatz von wenig Schwefelsäure, sofern diese Boraxsäure frei macht, weinroth; erst wenn alles Kali durch die Schwefelsäure gesättigt ist, bewirkt ein Tropfen derselben weiter die lebhaft rothe Färbung. vgl. (4. A. I, 148, unten). LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 215; auch *Ann. Pharm.* 28, 89; auch *J. pr. Chem.* 14, 506).

Berechnung.				LAURENT.			
KO	47,2	21,11	21,6	KO	47,2	13,64	14,0
3 BO ³	104,4	46,69	46,4	6 BO ³	208,8	60,35	60,8
8 HO	72	32,20	32,0	10 HO	90	26,01	25,2
c, kryst.	223,6	100,00	100,0	d, kryst.	346,0	100,00	100,0

Kalium und Phosphor.

A. Phosphorkalium. — 1. Kalium vereinigt sich bei geringer Erhitzung (auch schon durch den Druck, H. DAVY) mit dem Phosphor in einem, Stickgas enthaltenden, Gefäße unter Erglühen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Unter Steinöl erfolgt die Verbindung ohne Feuer, bloß unter Aufkochen des Oels. MAGNUS (*Pogg.* 17, 527). — 2. Erhitztes Kalium entzieht dem Phosphorwasserstoffgas den Phosphor. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 3. Kalium, mit verglaster Phosphorsäure erhitzt, liefert eine rothe Masse, mit Wasser schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelnd. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wohl ein Gemenge von Phosphorkalium und phosphorsaurem Kali. — Um die Verbindung rein zu erhalten, erhitzt man Kalium mit [27] überschüssigem Phosphor in einem dünnen Glaskolben, durch welchen ein Strom von trockenem Wasserstoffgas geleitet wird, bis zur Feuerentwicklung und dann noch bis zum Verdampfen des überschüssigen Phosphors. H. ROSE. (*Pogg.* 12, 547.)

Dunkel chocoladebraun, ohne Metallglanz, GAY-LUSSAC u. THÉNARD: bei Ueberschuss von Kalium dunkelgrau und metallglänzend. H. DAVY; kupferroth, metallglänzend, krystallisch, bei jedesmaligem Krystallisiren nach dem Schmelzen Blasen werfend, H. ROSE; unter Steinöl dargestellt, dunkelgelb und aufgebläht. MAGNUS. — An der Luft erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu phosphorsaurem Kali. H. DAVY. — Mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaures Kali und Wasserstoffphosphor. — Die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases erfolgt unter einiger Explosion. Dasselbe ist bald leicht-, bald schwer-entzündliches, und sein Volum beträgt mehr, als das in der Verbindung enthaltene Kalium für sich Wasserstoffgas entwickelt haben würde. Oeffnet man den mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben, in welchem das Phosphorkalium bereitet wurde, unter Wasser, so dass bloß der Wasserdampf mit dem Phosphorkalium in Berührung kommt, so erfolgt die Zersetzung allmählig, unter Entwicklung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; aus der zersetzten Masse löst das Wasser unterphosphorigsaures Kali auf, ganz frei von phosphorsaurem, und scheidet ein gelbes Pulver ab, welches sich beim Erhitzen zu Phosphor vereinigt. H. ROSE. Dieses gelbe Pulver ist Wasserstoffphosphor (4. A. I, 584, oben, a). MAGNUS.

B. Phosphoroxyd-Kali. — Das Phosphoroxyd, mit Kalilauge übergossen, färbt sich durch Aufnahme von Kali schwarz, zersetzt sich aber bald in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Kali. — Wenig Oxyd löst sich in absolutem Weingeist, der wenig Kali

enthält, mit lebhaft rother Farbe und lässt sich wieder durch verdünnte Schwefelsäure als Hydrat fällen. (Eine Kali-reichere Lösung würde schnelle Zersetzung in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Kali bewirken). Fügt man noch mehr Phosphoroxyd zur rothen Lösung, so färbt es sich braun, ohne sich zu lösen, und noch mehr Oxyd fällt alles zuvor gelöste. Also ist die Verbindung des Kali's mit weniger Phosphoroxyd in Weingeist löslich, mit mehr nicht. Letztere braune Verbindung zersetzt sich schon während des Waschens, selbst mit absolutem Weingeist, unter Entfärbung in phosphorsaures Kali und in Phosphoroxyd. LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 65, 266).

C. Unterphosphorigsaures Kali. — 1. Man zersetzt den phosphorsäuren Kalk durch kohlensaures Kali, dampft das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockne ab, zieht aus dem Rückstande das unterphosphorigsaure Kali durch Weingeist, und lässt diesen im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. — 2. Man kocht Kalilauge mit Phosphor, lässt die Lösung an der Luft langsam verdunsten, damit sich das übrige Aetzkali mit Kohlensäure sättige, zieht den Rückstand mit [28] Weingeist aus, und bringt die Lösung ins Vacuum. — 3. Man kocht weingeistiges Kali mit Phosphor, gießt die Flüssigkeit vom ungelösten Phosphor ab, versetzt sie, besonders, wenn sich viel Salz abgeschieden hat, um es wieder zu lösen, mit mehr Weingeist, stellt sie mit gepulvertem zweifach kohlensauren Kali längere Zeit hin, um das übrige Aetzkali in kohlensaures Kali zu verwandeln, decanthirt und destillirt den Weingeist ab. H. ROSE (*Pogg.* 12, 84; 32, 467). Auf ähnliche Weise erhielten früher GROTHUSS (*Ann. Chim.* 64, 20) und SEMENTINI (*Schw.* 17, 384) dieses Salz. Letzterer hielt es für Phosphor-Kali. Nach ihm stellt man es dar entweder durch 14tägiges Zusammenstellen einer gesättigten weingeistigen Kalllösung mit Phosphorstangen, bis sich kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, worauf die vorher ölige Flüssigkeit dünnflüssig erscheint, und ein rothes Pulver, nebst einem Theile des Salzes in Schuppen fallen lässt, dessen anderer Theil durch Abdampfen erhalten werden kann; oder man bringt concentrirtes wässriges Kali erst mit Phosphorstücken und dann mit Weingeist zusammen, durch welchen letztern erst die Phosphorwasserstoffgasentwicklung bewirkt wird.

Weisse, undurchsichtige, undeutlich krystallische Masse. SEMENTINI. — Entwickelt, bei Ausschluss der Luft gegläht, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt pyrophosphorsaures Kali. H. ROSE. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit gelber Flamme. Verpufft heftig, mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft. SEMENTINI. — Sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich; an der Luft noch schneller zerfließend, als salzsaurer Kalk. DULONG.

D. Phosphorigsaures Kali. — Mit Kali neutralisirte phosphorige Säure liefert im Vacuum einen dicken Syrup, worin sich kleine Krystalle befinden. H. ROSE (*Pogg.* 9, 28). Nicht krystallisirbar, an der Luft zerfließend, nicht in Weingeist löslich. DULONG. — FOURCROY u. VAUQUELIN. welche dieses Salz durch die Verbindung der, viel Phosphorsäure haltenden, durch langsame Verbrennen des Phosphors gebildeten phosphorigen Säure mit Kali hervorzubringen suchten, erhielten rechtwinklig 4seitige, mit 2 Flächen zugespitzte Krystalle, welche scharf und salzig schmeckten, 49,5 Kali, 39,5 phosphorige (?) Säure und 11,0 Wasser enthielten, luftbeständig waren, in der Hitze verknisterten, und dann unter geringem Phosphoresciren schmolzen, und welche in 3 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser löslich waren. War dieses zweifach-phosphorsaures Kali?

E. Gewöhnlich phosphorsaures Kali.

a. *Drittel.* — 1 At. Phosphorsäure, mit überschüssigem kohlen-sauren Kali geglüht, entwickelt 3 At. Kohlensäure, nimmt also 3 At. Kali auf. MITSCHERLICH. — Man glüht phosphorsaures Kali heftig mit Kalihydrat. — Weisse Masse, in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmelzend, das bei jedesmaligem Erkalten wieder undurchsichtig wird. — Löst sich fast nur in heissem Wasser auf und fällt beim Erkalten desselben in krystallischen Körnern zu Boden. Ist [29] sehr leicht in wässriger Phosphor-, Salz- und Salpeter-Säure zu einer klebrigen Flüssigkeit löslich, woraus es bei einiger Concentration durch Alkalien körnig gefällt wird. DARRACQ (*Ann. Chim.* 40, 176). Bei heftigem Glühen von 2 Th. chloresaurem Kali mit 1 Th. (syruartiger?) Phosphorsäure und Ausziehen der Masse mit Wasser erhielt DARRACQ dasselbe Salz als unlöslichen Rückstand. [Sollte dies nicht metaphosphorsaures Kali sein?] — Die Lösung der mit überschüssigem kohlen-sauren Kali geschmolzenen Phosphorsäure liefert kleine Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich, doch nicht ganz zerfließlich. GRAHAM (*Pogg.* 32, 47).

	Berechnung.	SAUSSURE.
3 KO	141,6	66,18
c PO ⁵	71,4	33,52
3 KO, cPO ⁵	213,0	100,00

b. *Halb.* — Sonst neutrales. — 2 KO, HO, cPO⁵. Lässt sich nicht krystallisirt erhalten. GRAHAM. Die Quadratoctaeder, welche THOMSON von diesem Salze erhalten haben will, gehören vielleicht dem Salze c an. — Das Salz zersetzt sich auf nassem Wege mit schwefelsaurem und mit salzsaurem Ammoniak durch doppelte Affinität. FUNCKE (*N. Tr.* 3, 2, 60).

c. *Einfach.* — Sonst saures genannt. — Man fügt zu halb phosphorsaurem oder zu kohlen-saurem Kali so lange Phosphorsäure, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, dieses aber beim Trocknen wieder blau wird. Neutralisirt man wässrige Phosphorsäure genau durch wässriges Kali und dampft zum Krystallisiren ab, so schieft einfach-phosphorsaures Kali an, und es bleibt eine alkalisch reagirende Mutterlauge. MITSCHERLICH. — Xsystem 4gliedrig (*Fig.* 23 u. 30). Krystalle von *Fig.* 23 schiefen vorzüglich aus einer Flüssigkeit an, welche zugleich halbphosphorsaures Kali hält. e: e¹ = 122° 16' (122° 2' BROOKE); e: e² = 86° 24'; e: r = 133° 12' (133° 15' BROOKE); r: r = 90°. MITSCHERLICH. Da die Krystalle blofs 2 At. basisches Wasser, kein Krystallwasser enthalten (KO, 2HO, cPO⁵), so bleiben sie selbst noch bei 204° glänzend. GRAHAM. Schmilzt in der Hitze zu einem klaren beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von metaphosphorsaurem Kali. Schmeckt sehr sauer, röthet stark Lackmuspapier, jedoch so, dass die Röthung beim Trocknen verschwindet. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. VACQUELIN (*Ann. Chim.* 74, 96); MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, 364); BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 450).

	MITSCHERLICH.			MITSCHERLICH.		
	Berechnung.			Berechnung.		
KO	47,2	39,8	39,64	KO	47,2	34,55
PO ⁵	71,4	60,2	61,39	cPO ⁵	71,4	52,27
				2HO	18	13,18
c, Geglüht.	118,6	100,0	101,03	Kryst.	136,6	100,00

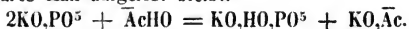
F. *Pyrophosphorsaures Kali.* — a. *Halb.* 2KO, bPO⁵. 1. Durch Glühen von E, b zu erhalten. Das im Wasser gelöste Salz krystal-

lisirt nicht beim Abdampfen, sondern [30] verwandelt sich durch Aufnahme von 1 At. basischem Wasser wieder in E, b. GRAHAM. F2. Eine weingeistige Kalilösung wird mit gewöhnlicher Phosphorsäure in geringem Ueberschuss vermischt und Weingeist hinzugefügt, bis die Flüssigkeit milchig wird; nach 24 Stunden hat sich ein dicker saurer Syrup abgeschieden, welcher aus einem Gemenge von $2\text{K}_2\text{O}$, H_2O , P_2O_5 und K_2O , $2\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5 besteht. Dieser Syrup wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und gegläht. Hierbei wird ein Gemenge von pyrophosphorsaurem und metaphosphorsaurem Kali erhalten, welches wegen der Unlöslichkeit des letztern in Wasser leicht getrennt werden kann. Das pyrophosphorsaure Kali bildet nach dem Glühen eine weiße geschmolzene Masse, die an der Luft sehr leicht zerfließt. Seine wässrige Lösung reagirt alkalisch und verträgt das Kochen ohne in gewöhnliches phosphorsaures Salz umgewandelt zu werden. Diese Umwandlung tritt jedoch ein, wenn eine Lösung des Salzes mit kaustischem Kali gekocht wird.

Wenn eine syrupdicke Lösung von pyrophosphorsaurem Kali über Schwefelsäure verdunstet wird, so erstarrt sie zu einer blendendweißen strahligen Masse = $2\text{K}_2\text{O}$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen wird schon unter 100° 1 At. Wasser daraus ausgetrieben, bei 300° wird das Salz wasserfrei erhalten. SCHWARZENBERG. (Ann. Pharm. 55, 133). W.1

	Berechnung.		SCHWARZENBERG.		Krystallisirt.		SCHWARZENBERG.
$2\text{K}_2\text{O}$	94,4	56,93	56,71	$2\text{K}_2\text{O}$	165,8	86	85,89
bPO_5	71,4	43,07	42,71	bPO_5			
				$3\text{H}_2\text{O}$	27,0	14	14,11
$2\text{K}_2\text{O}$, bPO_5	165,8	100,00	99,42		192,8	100	100,00

[b. Einfach. — HalbpYROPHOSPHORSAURES Kali wird in Essigsäure gelöst und Weingeist hinzugefügt, einfachpyrophosphorsaures Kali scheidet sich als syrupdicke Flüssigkeit aus, während in der Flüssigkeit essigsaures Kali aufgelöst bleibt.



Der ausgeschiedene Syrup wird mit Weingeist ausgewaschen und über ein Gefäß mit Schwefelsäure gestellt; er erstarrt nach einigen Tagen zu einer weißen zerfließlichen Masse. Die wässrige Lösung reagirt sauer und lässt sich kochen ohne in gewöhnlich phosphorsaures Salz überzugehen. W.1

	Berechnung.		SCHWARZENBERG.
K_2O	47,2	36,99	37,14
H_2O	9,0	7,05	7,13
bPO_5	71,4	55,06	55,73
K_2O , H_2O , bPO_5	127,6	100,00	100,00

SCHWARZENBERG (Ann. Pharm. 65, 133).

G. Metaphosphorsaures Kali. — K_2O , aPO_5 . — a. monometaphosphorsaures. 1. Erhitzt man das einfach gewöhnlich phosphorsaure Kali allmählig über 204° , so erleidet es eine halbe Schmelzung und wird theilweise in Wasser unlöslich. Beinahe bis zum Glühen erhitzt, wird es ganz unlöslich. Hierauf geschmolzen und bis zum Weißglühen erhitzt, ändert es sich nicht weiter. Wasser zieht bei stundenlangem Kochen aus der gepulverten Masse nichts aus. GRAHAM erklärt sich nicht bestimmt, ob er diese Masse für metaphosphorsaures Salz hält. — 2. Das durch Mischen von wässriger Metaphosphorsäure mit Kali in

einer Lösung erhaltene Salz ist beständig, lässt sich aber nicht krystallisiren. GRAHAM (*Pogg.* 32, 64). 13. Wenn eine Mischung von gleichen Theilen Chlorkalium und syrupdicker Phosphorsäure stark gegläht und der Rückstand mit Wasser digerirt wird, so bleibt metaphosphorsaures Kali in wasserfreiem Zustande zurück. Es ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten oder concentrirten Säuren. Die Lösung in Essigsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag. W.1

Berechnung.			MADDELL.
KO	47,0	39,8	39,645
PO ⁵	71,4	60,2	60,355
KO,PO ⁵	118,4	100,0	100,000

MADDELL (*Mem. Chem. Soc.* 3, 373).

1b. *dimetaphosphorsaures*. Durch Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium auf dimetaphosphorsaures Kupferoxyd. — Die Umsetzung geschieht langsam und erst wenn die Flüssigkeit beinahe zum Sieden erhitzt ist. Mischt man zu der von dem gebildeten Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit Weingeist, so fällt eine concentrirte Lösung zu Boden, die sich nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. — In 1,2 Th. kaltem oder heissem Wasser löslich, schmeckt salzig und etwas bitter. Verliert im Wasserbade 2 At. Krystallwasser. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 250). L.1

Kalium und Schwefel.

Das Kalium vereinigt sich mit dem Schwefel bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Feuerentwicklung. H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Hierbei nimmt 1 At. Kalium wenigstens 1 und höchstens 5 At. Schwefel auf. BERZELIUS.

A. *Einfach-Schwefel-Kalium*. — 1. Man leitet über glühendes einfach-schwefelsaures Kali Wasserstoffgas. BERZELIUS. ($\text{KO}, \text{SO}^3 + 4\text{H} = \text{KS} + 4\text{HO}$.) — Das Glas- oder Porcellan-Rohr wird hierbei angegriffen durch Bildung von kieselurem Kall, und es entwickelt sich daher viel Hydrothiongas. BERZELIUS, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 386). — 2. Man glüht 87,2 Th. (1 At.) einfach-schwefelsaures Kali heftig mit etwas mehr als 24 Th. (4 At.) Kohle oder in einem Kohlentiegel. BERTHIER. Bei schwächerem Glühen bleibt ungefähr $\frac{1}{5}$ Kali unzersetzt, und es bildet sich ein Gemenge von Kali mit einem Schwefelkalium, welches etwas mehr als 1 At. Schwefel enthält. GAY-LUSSAC. Wendet man keine überschüssige Kohle an, so erhält man Schwefelkalium mit mehr als 1 At. Schwefel und kohlenaures Kali. WITTSTOCK. — 3. Auch bei gelindem Erhitzen von Schwefel mit überschüssigem Kalihydrat bildet sich nach BERZELIUS unter Aufkochen Einfach-Schwefelkalium, jedoch mit unterschwelligsaurem Kali gemengt. ($3(\text{KO}, \text{HO}) + 4\text{S} = 2\text{KS} + \text{KO}, \text{S}^{2\text{O}^2} + 3\text{HO}$.) — Das nach 1) erhaltene ist hellzinnberroth, von krystallischem Bruche; wird beim Erhitzen dunkler, schmilzt noch vor dem Glühen, und erscheint dann schwarz und undurchsichtig, BERZELIUS. Das nach 2) erhaltene ist schön fleischroth, durchscheinend, warzenförmig krystallisch; in der Glühhitze verdampfb. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 233).

Berechnung.		
K	39,2	71,01
S	16	28,99
KS	55,2	100,00

Die Verbindung verbrennt beim Glühen an der Luft [31] nur sehr langsam, weil sie sich schnell mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali überzieht. BERZELIUS, BERTHIER.

Das Schwefelkalium zerfließt an der Luft; das nach 2) erhaltene löst sich in Wasser unter bedeutender Erhitzung, so dass etwa noch beigemengte Kohle beim Befeuchten der Masse erglimmt. Die Auflösung hält entweder *gewässertes Schwefelkalium*, oder *Einfach-Hydrothion-Kali*, oder nach H. ROSE's (Pogg. 55, 533) Vermuthung 1 At. freies Kali auf 1 At. Hydrothion-Schwefelkalium ($2KS + HO = KO + KS, HS$) oder Zweifach-Hydrothion-Kali. vgl. (4. A. I, 652—653). Man erhält dieselbe Lösung, wenn man wässriges Kali in 2 gleiche Theile theilt, den einen Theil bei abgehaltener Luft mit Hydrothiongas sättigt, durch Kochen vom, durch das Wasser überschüssig absorbirten Hydrothion befreit, dann mit der andern Hälfte mischt. Farblose, alkalisch und bitter schmeckende, stark alkalisch reagirende und ätzende Flüssigkeit, welche mit Salzsäure, ohne Absatz von Schwefel, Hydrothiongas entwickelt, und die (4. A. I, 653) beschriebenen Zersetzungen zeigt. Wenn das nach 1 oder 2 dargestellte Schwefelkalium etwas mehr als 1 At. Schwefel hält, so ist die Lösung gelblich und trübt sich bei Säurezusatz durch abgeschiedenen Schwefel. Die Lösung bei abgehaltener Luft völlig abgedampft, lässt Schwefelkalium. Aus der concentrirten Lösung scheidet absoluter Weingeist das gewässerte Schwefelkalium oder Einfach-Hydrothion-Kali als eine ölige Flüssigkeit aus, die sich in einem Ueberschuss von Weingeist wieder löst. BERZELIUS (Pogg. 6, 438).

Das Schwefelkalium vereinigt sich mit vielen elektronegativeren Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, die, in Wasser gelöst, auch als hydrothionsaure Doppelsalze betrachtet werden können. — Es löst sich leicht in Weingeist.

B. *Hydrothion-Schwefelkalium*. — *Kalium-Sulphydrat*. — 1. Eine Menge Kalium, welche mit Wasser 1 Maafs Wasserstoffgas entwickelt, in Hydrothiongas erhitzt, nimmt unter Feuerentwicklung sämtlichen Schwefel und den halben Wasserstoff von 2 Maafs desselben auf und lässt 1 Maafs Wasserstoffgas übrig. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Man leitet über dunkelrothglühendes kohlen-saures Kali so lange Hydrothiongas, bis sich kein Wasser und keine Kohlensäure mehr entwickelt, welche unter Kochen entweichen. BERZELIUS. — Graugelb oder braun, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; weiß (wenn die Luft nicht völlig abgehalten war, gelblich), krystallisch, im geschmolzenen Zustande schwarz. BERZELIUS. — Entwickelt mit wässrigen Säuren noch einmal so viel Maafse Hydrothiongas, als das darüin enthaltene Kalium aus Wasser Wasserstoffgas entwickeln würde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (Recherch. 1, 185; Ann. Chim. 95, 164; Ann. Chim. Phys. 14, 363).

[32]	Berechnung.		Oder:	Berechnung.	
KS	55,2	76,46	K	39,2	54,30
HS	17	23,54	2S	32	44,32
			H	1	1,38
KS, HS	72,2	100,00		72,2	100,00

Es zerfließt schnell an der Luft und gibt mit Wasser, ohne Aufbrausen, eine farblose Lösung, entweder als *wässriges Hydro-*

thion-Schwefelkalium, oder als *Zweifach-Hydrothion-Kali* zu betrachten. Man erhält dieselbe Lösung durch Sättigen von Kalilauge bei abgehaltener Luft mit Hydrothiongas, und Austreiben des vom Wasser überschüssig absorbirten Gases durch Kochen. Bringt man Kalilauge in eine tubulirte Retorte, leitet mittelst einer Röhre durch den Tubulus Wasserstoffgas hinein, bis alle Luft ausgetrieben ist, dann Hydrothiongas, so lange es absorbirt wird, hierauf unter Erhitzen der Flüssigkeit wieder Wasserstoffgas, bis sie zu einem farblosen Syrup abgedampft ist, und verschließt dann die Retorte, so erhält man beim Erkalten große, farblose 4- und 6-seitige Säulen, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt, an der Luft wieder zu einem Syrup zerfließend. BERZELIUS. — Die wässrige Lösung riecht schwach nach Hydrothion, schmeckt stark alkalisch und bitter, reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend. Sie verwandelt sich an der Luft zuerst unter gelber Färbung in eine Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und Kali, oder von hydrothionigem Kali und überschüssigem Kali ($5(KS, HS) + 8O = 2KS^5 + 3KO + 5HO$; oder $5(KO, 2HS) + 8O = 2(KO, HS^5) + 3KO + 8HO$); hierauf in eine farblose Lösung von unterschwefligsaurem Kali ($KS, HS + 4O = KO, S^{2O^2} + HO$; oder: $KO, 2HS + 4O = KO, S^{2O^2} + 2HO$); doch treibt zugleich die Kohlensäure der Luft anfangs etwas Hydrothiongas aus, daher der Geruch. — Schwefel treibt, besonders in der Wärme, die Hälfte des Hydrothions aus, und löst sich zu gelbbraunem Fünffach-Schwefelkalium oder hydrothionigem Kali. — Säuren entwickeln Hydrothiongas, und scheiden nur in dem Fall Schwefel ab, wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt gewesen war.

C. *Zweifach-Schwefel-Kalium*. — 1. Man glüht 1 At. zweifach-schwefelsaures Kali mit 7 At. oder mehr Kohle. GEIGER. — 2. Man setzt die weingelbste Lösung von Hydrothion-Schwefelkalium der Luft aus, bis sie sich an der Oberfläche von entstehendem unterschwefligsauren Kali zu trüben anfängt, und dampft sie in luftleerem Raume zur Trockne ab. BERZELIUS. — Erhitzt man ein Gemenge von 276,8 Th. (4 At.) kohlensaurem Kali mit weniger als 112 Th. (7 At.) Schwefel, bis zum starken Rothglühen, so erhält man Doppelt-Schwefelkalium, mit schwefelsaurem und unzersetztem kohlensauren Kali gemengt. $4(KO, CO^2) + 7S = 3KS^2 + KO, SO^3 + 4CO^2$. BERZELIUS. — Das nach 1) dargestellte ist gelbroth, von krystallischem Gefüge und [33] zerfließt an der Luft. GEIGER (N. Tr. 3, 1, 453). Das nach 2) dargestellte ist pomeranzengelb, nicht krystallisch, leicht schmelzbar. BERZELIUS. — Die wässrige Lösung ist gelb und geht an der Luft ohne Absatz von Schwefel in unterschwefligsaures Kali über. Sie hält entweder Zweifach-Schwefelkalium, oder ein Gemisch von Hydrothion-Kali und hydrothionigem Kali ($4KS^2 + 4HO = 3(KO, HS) + KO, HS^5$).

Berechnung.

K	39,2	55,06
2S	32	44,94
KS ²	71,2	100,00

D. *Dreifach-Schwefel-Kalium*. — Man leitet über glühendes kohlensaures Kali so lange Schwefelkohlenstoffdampf, als sich noch ein permanentes Gas entwickelt. — 2. Man erhitzt ein Gemenge von 276,8 Th. (4 At.) kohlensaurem Kali und 160 Th. (10 At.) Schwefel allmählig bis zum Glühen. Hierbei bildet sich unter, von Entwicklung

der Kohlensäure herrührendem, Aufblähen ein Gemisch von 1 At. schwefelsaurem Kali und von 3 At. Dreifach-Schwefel-Kallium ($4(\text{KO}, \text{CO}^2) + 10\text{S} = 3\text{KS}^3 + \text{K}_2\text{O}, \text{SO}^3 + 4\text{CO}^2$). — Auch bei weniger Schwefel bildet sich dasselbe Gemenge, nur mit dem überschüssigen kohlensauren Kali verunreinigt, wofern man allmählig nur bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, bis die Masse ruhig fließt; bei heftigerem Glühen dagegen bildet sich, unter kochender Entwicklung von Kohlensäure, Doppelt-Schwefelkalium. — Im festen Zustande gelbbraun, im geschmolzenen schwarz. BERZELIUS. — Die braungelbe wässrige Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von unterschwefligsaurem Kali und Fällung von 1 At. Schwefel. Sie hält entweder Dreifach-Schwefelkalium, oder 1 At. Hydrothion-Kali auf 1 At. hydrothioniges Kali ($2\text{KS}^3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{HS} + \text{K}_2\text{HS}^5$).

Berechnung.		
K	39,2	44,96
3 S	48	55,04
KS ³	87,2	100,00

Als BERZELIUS über glühendes einfach-schwefelsaures Kali so lange Hydrothiongas leitete, als sich Wasser bildete (wobei sich zugleich Schwefel aus dem Gase absetzte), so erhielt er eine Verbindung, welche in der Kälte roth und durchsichtig war, leicht schmolz und dann schwarz erschien, sich in Wasser mit gelber Farbe löste, und 40,45 Kallium auf 59,55 Schwefel enthielt. Er ist geneigt, sie für eine Verbindung von 2 At. Kallium mit 7 At. Schwefel, als ein *Viertelhalb-Schwefelkalium* anzusehen.

E. *Vierfach-Schwefel-Kalium*. — 1. Man zersetzt glühendes einfach schwefelsaures Kali durch den Dampf des Schwefelkohlenstoffs. — 2. Man bereitet ein Gemisch aus 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali durch Erhitzen von 1 Th. kohlensaurem Kali mit 2 Th. Schwefel, verjagt den freien Schwefel und leitet durch die [34] geschmolzene Masse so lange Hydrothiongas, als dasselbe fortfährt, Wasser und Schwefel abzusetzen. Der Wasserstoff des Hydrothions nimmt, während sein Schwefel sich anderswo in der Röhre absetzt, den Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's auf, und es bleiben jetzt $15 + 1 = 16$ At. Schwefel auf $3 + 1 = 4$ At. Kallium = 4:1. — Gelbbraun. BERZELIUS. — Die braungelbe wässrige Lösung dieser Verbindung setzt an der Luft, unter Umwandlung in unterschwefligsaures Kali, 2 At. Schwefel ab. Man kann in ihr die Gegenwart von 1 At. Hydrothion-Kali und 3 At. hydrothionigem Kali annehmen: $4\text{KS}^3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{HS} + 3(\text{K}_2\text{HS}^5)$.

Berechnung.		BERZELIUS.	
K	39,2	37,98	36
4 S	64	62,02	64
KS ³	103,2	100,00	100

Leitet man durch ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel in der Glühhitze so lange Hydrothion- (oder auch wohl irgend ein anderes nicht oxydirendes) Gas, als dadurch Schwefel fortgeführt wird, so bleiben auf 2 At. Kallium 9 At. Schwefel zurück. Diese Verbindung wird von BERZELIUS als eine eigenthümliche Schwefelungs-Stufe betrachtet, welche *Fünftelhalb-Schwefelkalium* zu nennen wäre.

F. *Fünffach-Schwefel-Kalium*. — 1. Man erhitzt Kallium oder Ein-, Zwei-, Drei- oder Vierfach-Schwefelkalium im Destillirgefäße bis zum Verdampfen des überschüssigen Schwefels. [Wird ein Gemenge von Kali mit einem Ueberschuss von Schwefel bei 105° geschmolzen, so entsteht nur Einfach-Schwefelkalium gemengt mit unterschwefligsaurem Kali; bei höherer Temperatur wird das letztere in Fünffach-Schwefelkalium und schwefelsaures Kali zersetzt. $4(\text{K}_2\text{O}, \text{S}^2\text{O}^2) = 3(\text{K}_2\text{O}, \text{S}^5) + \text{KS}^5$]. FORDOS u. GÉLLIS (Ann. Chim. Phys. 3, 18, 86.) W.1 — 2. Man erhitzt allmählig

bis zum gelinden Glühen 4 At. ($4 \cdot 69,2 = 276,8$ Th.) kohlen-saures Kali mit wenigstens 16 At. ($16 \cdot 16 = 256$ Th.) Schwefel, z. B. von jedem gleiche Theile. (Schema 37; $4(\text{KO}, \text{CO}^2) + 16\text{S} = 3\text{KS}^5 + \text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 4\text{CO}^2$). Die Masse steigt leicht über; hält das kohlen-saure Kali Feuchtigkeits, so entwickelt sich mit dem kohlen-sauren Gase zugleich hydrothionsaures. Der Ueberschuss von Schwefel, er sei auch noch so groß, verflüchtigt sich, oder er lagert sich bei geringerer Hitze, als eine besondere Schicht, über das entstandene Gemisch von 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali. — Erhitzt man kohlen-saures Kali mit gleich-viel Schwefel nicht über 250° , so wird zwar ebenfalls alle Kohlen-säure ausgetrieben, aber der Rückstand ist ein Gemisch von Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali. MITSCHERLICH. $3\text{KO} + 12\text{S} = 2\text{KS}^5 + \text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2$. — 3. Man erhitzt gelinde Kalihydrat mit überschüssigem Schwefel. Hier entsteht ein Gemisch aus 2 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. unterschwefligsaurem Kali, welches sich zum Theil als weisses Salz über das Schwefelkalium erhebt. $3(\text{KO}, \text{HO}) + 12\text{S} = 2\text{KS}^5 + \text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 3\text{HO}$. BERZELIUS. — Dunkelgelbbraun, schmelzbar, nach Hydrothion riechend, von alkalischem bitterm Geschmack und alkalischer Reaction.

Berechnung.		
K	39,2	32,89
5 S	80	67,11
KS ⁵	119 2	100,00

Tritt in der Glühhitze an Silber (so wie an viele andere [35] Metalle, BERZELIUS) den überschüssigen Schwefel ab, so dass Wasser aus der Masse Einfach-Schwefelkalium löst und Schwefelsilber zurücklässt. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). Verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefelsaurem Kali und schwefliger Säure. Wird, in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, allmählig zu einem Gemenge von unterschwefligsaurem Kali und Schwefel oxydirt ($\text{KS}^5 + 3\text{O} = \text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 3\text{S}$). Löst sich sehr leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser und Weingeist, in Wasser nach H. ROSE (*Pogg.* 53, 533) unter Kälteerzeugung; der Weingeist lässt das schwefelsaure oder unterschwefligsaure Kali ungelöst, welches der nach Weise 2 und 3 bereiteten Verbindung beigemischt ist. — Die wässrige Lösung hält entweder Fünffach-Schwefelkalium, oder *hydrothioniges Kali* ($\text{KS}^5 + \text{HO} = \text{KO}, \text{HS}^5$). Dieselbe Lösung erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man digerirt die wässrige Lösung von Einfach-, Zweifach-, Dreifach- oder Vierfach-Schwefelkalium, oder von Hydrothion-Schwefelkalium mit Schwefel bis zur Sättigung. Aus dem Hydrothion-Schwefelkalium wird hierbei 1 At. Hydrothion entwickelt. — 2. Man kocht wässriges Kali mit Schwefel. Hierbei entsteht zugleich unterschwefligsaures Kali, s. die bei Bereitungsweise 3) des Fünffach-Schwefelkaliums gegebene Formel. Kohlen-saures Kali wirkt bei längerem Kochen wie Aetzkali. H. ROSE (*Pogg.* 17, 327). — Die gelbbraune Lösung geht an der Luft unter Absatz von 3 At. Schwefel in unterschwefligsaures Kali über. Bei allmähligem Zufügen einer Säure zerfällt sie in Kalisalz, Hydrothiongas und 4 At. Schwefel, der als Schwefelmilch niederfällt; dagegen allmählig zu überschüssiger Säure, wie Salzsäure, gefügt, gibt sie Kalisalz und Wasserstoffschwefel. Aehnlich verhalten sich das 2-, 3- und 4-fach Schwefelkalium, nur dass diese auch bei überschüssiger Säure neben Wasserstoffschwefel immer zugleich Hydrothion liefern. Hydrothiongas fällt aus der Lösung 4 At. Schwefel,

Zweifach-Hydrothion-Kali erzeugend. DUFLOS (*Schw.* 62, 212). Also reciproke Affinität, je nach der Temperatur. — Die Auflösung tritt an viele schwere Metalle, besonders rasch an Kupfer, 4 At. Schwefel ab, und verwandelt sich dadurch in die farblose Lösung des Einfach-Schwefelkaliums. VAUQUELIN. Sie löst in der Hitze noch mehr Schwefel, der sich beim Erkalten wieder abscheidet. BERZELIUS.

Die Kali-Schwefelleber, *Hepar sulphuris satinum s. alcalinum*, welche durch gelindes Glühen von Schwefel mit kohlensaurem Kali in verschlossenen Gefäßen, z. B. in bedeckten irdenen oder gusseisernen Tiegeln, am reinlichsten in Glaskolben bereitet wird, ist, je nach dem angewandten Verhältnisse, Dreifach- bis Fünffach-Schwefelkalium, mit schwefelsaurem und oft zugleich mit kohlensaurem Kali gemengt. Nimmt man auf 276,8 Th. (4 At.) einfach-kohlensaures Kali 10 . 16 = 160 Th. (10 At.) Schwefel, so erhält man ein Gemenge von 1 At. schwefelsaurem Kali und 3 At. Dreifach-Schwefelkalium; bei weniger Schwefel und schwacher Hitze ist diesem Gemenge unzersetztes kohlensaures Kali beigemischt [36]; ist die Hitze stärker, so verwandelt sich das Dreifach-Schwefelkalium durch Zersetzung von einer größern Menge kohlensauren Kali's in Doppelt-Schwefelkalium. Beträgt endlich die Menge des Schwefels mehr, als 10 At., so verwandelt dieser Ueberschuss das Dreifach-Schwefelkalium in Vierfach- oder Fünffach-Schwefelkalium. Für 4 At. kohlensaures Kali sind 16 At. Schwefel erforderlich, um Fünffach-Schwefelkalium zu erzeugen. Demnach ist auf 276,8 kohlensaures Kali 160 die kleinste erforderliche Schwefelmenge, und hier erzeugt sich Dreifach-Schwefelkalium; 256 ist die grösste, und hierdurch wird Fünffach-Schwefelkalium erzeugt; noch mehr Schwefel verflüchtigt sich, ohne in Verbindung zu treten. Bei dem gewöhnlichen Verhältnisse von 2 kohlensaurem Kali auf 1 Schwefel ist also die Schwefelmenge etwas zu klein.

G. *Unterschwefligsaures Kali.* — 1. Durch Kochen des schwefligsauren Kali's mit Schwefel. Hierbei entsteht unter gewissen Umständen auch niederschwefligsaures Kali. — 2. Man setzt die wässrige oder weingeistige Lösung von Hydrothion-Schwefelkalium, oder von 2-, 3-, 4- oder 5-fach Schwefelkalium der Luft aus. — KIRCHHOFF kocht 1 Th. Schwefel mit 3 Th. kohlensaurem Kali und 8 Th. Kalk unter Erneuerung des Wassers wiederholt ein, filtrirt, neutralisirt das überschüssige Kali mit Schwefelsäure [dieses würde bei Anwendung von mehr Schwefel nicht nöthig sein], und dampft ab, wo zuerst das schwefelsaure, dann das unterschwefligsaure Kali krystallisirt. — BERZELIUS stellt die weingeistige Lösung des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkaliums in einer lose verschlossenen Flasche hin; das unterschwefligsaure Kali schießt daraus an, und wird durch Waschen mit Weingeist von anhängendem Schwefelkalium befreit. — 3. Man leitet schwefligsaures Gas durch Schwefelleberlösung, bis zur Entfärbung, filtrirt und dampft ab. — 4. Beim Zusammenschmelzen von gleichen Theilen zweifach chromsaurem Kali und Schwefel oder von 100 Th. einfach chromsaurem Kali und 40 Th. Schwefel erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali zugleich mit unlöslichem Chromoxyd. — 5. DÜPPING (*Ann. Pharm.* 44, 172) empfiehlt folgendes Verfahren: eine Lösung von einfach chromsaurem Kali (1 Th. Salz auf 8 Th. Wasser) wird in einem Sandbade mit schwefligsaurem Kali digerirt. Etwas unter dem Siedpuncte der Flüssigkeit wird das chromsaure Kali zersetzt, indem sich Chromoxyd ausscheidet und unterschwefligsaures Kali entsteht. Die Lösung wird filtrirt, gekocht, um etwa aufgelöstes Chromoxyd auszufällen, und zur Krystallisation eingedampft; das Salz scheidet sich in farblosen Krystallen aus. — Oder eine Lösung von einfach chromsaurem Kali wird mit einer Lösung von Schwefelleber (durch Schmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Kali erhalten) im Sand-

bade erhitzt, indem die Schwefelleber in kleinen Portionen zugefügt wird, bis kein grünes Chromoxyd mehr niedergeschlagen wird. Die klare Lösung wird alsdann wie im vorhergehenden Falle gekocht, um etwaiges Chromoxyd auszuschcheiden, filtrirt und zum Krystallisiren eingedampft. Zuerst wird eine geringe Menge schwefelsaures Kali abgesetzt; später krystallisirt unterschwefligsaures Kali in gelb gefärbten rhombischen Oktaedern; die von diesem Salz abgessene und wieder eingedampfte Mutterlauge setzt weniger gefärbte Krystalle ab in der Form sechseckiger, zwelseitig zugespitzter Säulen. Wenn die Concentration zu weit getrieben ist, so erstarrt die Flüssigkeit zuweilen zu einer Masse von glänzenden Krystallnadeln, welche sich nur durch einen geringeren Wassergehalt von dem oktaedrischen Salze unterscheiden. — KESSELN (*Pogg.* 74, 274) stellt das unterschwefligsaure Kali nach einer Abänderung des DÖRRING'schen Verfahrens dar, indem er eine heisse Lösung von zweifach chromsaurem Kali in kleinen Portionen zu einer heissen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium mischt und dabei mit jedem neuen Zusatz wartet, bis das Chromoxyd eine reine grüne Farbe angenommen hat. $2\text{KS}^5 + 4(\text{KO}, 2\text{CrO}^3) = 5(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 4(\text{Cr}^2\text{O}^3) + \text{K}_2\text{O}$. Durch Eindampfen der filtrirten Lösung bei einer Temperatur von 30° werden dünne 4seitige Prismen erhalten $= 3(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + \text{H}_2\text{O}$. Wird die Mutterlauge dieser Krystalle geschüttelt, so scheidet sich ein weißes Krystallpulver aus, welches durch Erwärmen und Hinzufügen einer geringen Menge Wasser wieder gelöst wird. Nach dem Erkalten werden jetzt große glänzende Krystalle abgesetzt, die dem 4gliedrigen System angehören, luftbeständig sind und wahrscheinlich $= 3(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 5\text{H}_2\text{O}$. W. I — Wasserhelle, geruchlose, kühlend und hinterher bitter schmeckende 4seitige Säulen. KIRCHHOFF.

	Berechnung.	RAMMELSBURG.
3 KO	141,6	48,07
3 S ² O ²	144	48,88
H ₂ O	9	3,05
3 (KO, S ² O ²) + H ₂ O	294,6	100,00
		100,29

Die von RAMMELSBURG analysirten Krystalle waren im Vacuum getrocknet.

Das Salz verliert bei 200° 3,1 Proc. Wasser; hierauf stärker erhitzt, geht es, ohne etwas zu verlieren, in ein zinnoberrothes Gemenge von 1 At. Fünffach-Schwefelkalium und 3 At. schwefelsaurem Kali über. $4(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) = \text{KS}^5 + 3(\text{KO}, \text{SO}^3)$. Nur wenn das Salz vor dem stärkern Erhitzen nicht völlig entwässert ist, entwickelt sich ein wenig Schwefel, keine schweflige Säure. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 296). — 12,9 Gramm Salz liefern beim Erhitzen: a. äußerst stinkendes Gas, vom Geruch des Gassenkoths, Bleisalze schwärzend; b. 0,04 Gr. sublimirten Schwefel; c. 2,8 Gr. einer geschmolzenen braunen Materie, die sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali verhält. VAUQUELIN. — An der Luft zerfließend. Die concentrirte Lösung ist ein dünner Syrup. Das in Wasser gelöste Salz geht an der [37] Luft in dem Fall in schwefligsaures, dann in schwefelsaures Kali über, dass überschüssiges Kali vorhanden ist. Sie löst einige schwere Metalloxyde auf, wie Arsen-, Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Oxyd. KIRCHHOFF. Nicht in Weingeist löslich.

H. *Pentathionsaures Kali.* — $\text{KO}, \text{S}^5\text{O}^5$. Nur in Lösung bekannt. Sehr unbeständig. (Vergl. Bd. I.) W. I

I. *Tiefschwefelsaures Kali.* — $\text{KO}, \text{S}^4\text{O}^5$. — 1. Durch allmählichen Zusatz von Iod zu einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Kali, bis die rothbraune Farbe nicht wieder verschwindet. Das tiefschwefelsaure Kali scheidet sich vollständig aus und wird in heißem Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und mit Weingeist vermischt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich

das Salz in großen Krystallen aus. KESSLER (*Pogg.* 74, 249). — 2. Wenn Tiefschwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali gesetzt wird, so scheidet sich das Salz in Pulverform aus und ist in diesem Zustande beständiger, als in großen Krystallen. W.]

K. *Niederschwefelsaures Kali.* — *Darstellung.* 1. (4. A. I, 607, unten). — 2. [Durch Leiten von schwefligsaurem Gas durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali in einem Gemisch von 7 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist. Das Salz scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers aus; dieses wird in Wasser wieder aufgelöst, auf 50° bis 60° erhitzt, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und mit dem achten Theil Weingeist vermischt. Beim Erkalten scheidet sich das niederschwefelsaure Kali in Gestalt dünner, vierseitiger, schiefe abgestumpfter Prismen aus. PLESSY (*Journ. für pract. Chemie* 33, 348). W.] Gerade rhombische Säulen mit 2 Flächen, die auf die scharfen Seitenkanten gesetzt sind, zugespitzt. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 354). Von salzig bitterm Geschmack, neutral gegen Pflanzenfarben, luftbeständig. — 100 Th. Salz, im verschlossenen Gefäße zum Glühen erhitzt, entwickeln 11,88 Th. Schwefel und 23,76 Th. schweflige Säure und lassen 64,36 Th. schwefelsaures Kali ($\text{KO}, \text{S}^2\text{O}_5 = \text{S} + \text{SO}^2 + \text{KO}, \text{SO}^3$). LANGLOIS (*Ann. Pharm.* 40, 102).

Berechnung.

KO	47,2	34,91
S ³ O ⁵	88	65,09
KO, S ³ O ⁵	135,2	100,00

L. *Schwefligsaures Kali.* — a. *Einfach.* STAHL'S Schwefelsatz. — Man leitet im Woulfeschen Apparat schwefligsaures Gas durch wässriges kohlenaures Kali, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, und dampft bei abgehaltener Luft ab. — Das krystallisirte Salz, welches bloß mechanisch beigemengtes Wasser enthält, erscheint in wasserhellen Krystallen, nach BERNHARDI (*N. Tr.* 9, 2, 14) in der Form mit den Krystallen des einfach-schwefelsauren Kali's übereinkommend. Es sind nach ihm stark abgestumpfte, unregelmäßige, doppelt-6seitige Pyramiden, mit öfters dazwischen befindlicher kurzer Säule (*Fig.* 76) u. s. w. Das Salz schmeckt durchdringend stechend und schweflig.

[Nach MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259, 1844) krystallisirt das Salz in schiefen rhombischen Oktaedern, welche 2 Atome Wasser enthalten. W.]

Berechnung.

	Berechnung.		THOMSON.		MUSPRATT.
KO	47,2	59,59	54,5		48,51
SO ²	32	40,41	43,5		32,75
Verknüsterungswasser			2,0		18,74
KO, SO ²	79,2	100,00	100,0		100,00

Verknüstert in der Hitze, verliert erst Wasser, dann wenig schweflige Säure, dann wenig Schwefel, und lässt ein rothes Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 19). ($4(\text{KO}, \text{SO}^2) = 3(\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{KS})$). — Verpufft mit Salpeter. BERGMAN (*Opusc.* 3, 384). — Wird an der Luft undurchsichtig und zu schwefelsaurem Kali, noch schneller in aufgelöstem Zustande. Reducirt in gelöstem Zustande unter Bildung von schwefelsaurem Kali das Quecksilber-, Silber- und Gold-Oxyd zu Metall, den Braunstein, die Mennige, das Eisenoxyd und Kupferoxyd zu einem niederern Oxyd.

Die Lösung wird zersetzt durch Baryt- oder Kalk-Wasser, welche daraus schwefligsauren [38] Baryt oder Kalk fällen; dessgl. durch doppelte Affinität durch phosphor-, schwefel-, salz- oder salpeter-saures Ammoniak oder Natron, so wie durch die löslichen Baryt- und Kalk-Salze. — Das Salz löst sich unter Erkältung in 1 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser auf. FOURCROY u. VACQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 254; auch *Crel's Ann.* 1800, 2, 395).

b. *Zweifach*. Man übersättigt eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Kali mit schwefliger Säure und mischt absoluten Weingeist hinzu. Man erhält eine weisse nadelförmige Krystallmasse, welche auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Weingeist ausgewaschen wird. Das Salz schmeckt unangenehm nach schwefliger Säure, reagirt neutral und entwickelt an der Luft langsam schweflige Säure. Lässt man die übersättigte Auflösung einige Wochen lang in einem verschlossenen Gefässe stehen, so wird das Salz in schönen rhombischen Prismen erhalten. Seine Formel ist $\text{KO}, 2 \text{SO}^2 + \text{HO}$.

Das Salz kann wasserfrei erhalten werden, wenn man schweflige Säure durch eine heisßgesättigte Lösung von kohlen-saurem Kali strömen lässt bis das Aufbrausen aufhört. Die Lösung nimmt eine grüne Farbe an und setzt die Verbindung in harten körnigen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, mit einer kleinen Menge Alkohol gewaschen und zwischen Fliespapier getrocknet werden. Das Salz löst sich langsam in Wasser und Weingeist und ist unlöslich in Aether. Es hat einen salzigen nicht unangenehmen Geschmack und entwickelt an der Luft keine schweflige Säure. Beim Erhitzen in einer Röhre sublimirt Schwefel und große Mengen schwefliger Säure entweichen, der Rückstand ist schwefelsaures Kali. $2(\text{KO}, 2 \text{SO}^2) = \text{SO}^2 + \text{S} + 2(\text{KO}, \text{SO}^3)$. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259.) W. Krystallisirt leichter, als a, entwickelt, mit Schwefel und Wasser gekocht, die Hälfte seiner Säure. BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 81).

M. *Unterschwefelsaures-Kali*. — Man fällt unterschwefelsauren Kalk in der Siedhitze durch kohlen-saures Kali, oder unterschwefelsauren Baryt bei gewöhnlicher Temperatur durch schwefelsaures Kali, oder unterschwefelsaures Manganoxydul durch Kali, immer in richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Wasserhelle Krystalle. Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 77, ohne die Fläche t und die darüber liegende; dagegen mit p-Fläche. $u^1: u = 119^\circ 54'$; $p: a = 126^\circ 39'$. (Es ist die Krystallform des schwefelsauren Kali's, WALCHNER, *Schw.* 44, 245). — Die Krystalle schmecken rein bitter, sind luftbeständig, verknistern stark in der Hitze und lassen 72,49 Proc. schwefelsaures Kali. — Sie lösen sich in 16,5 Th. Wasser von 16° , in 1,58 Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist. HEEREN (*Pogg.* 7, 72).

	Krystallisirt.	HEEREN.
KO	47,2	39,60
S ² O ⁵	72	60,40
Verknisterungswasser		1,39
KO, S ² O ⁵	119,2	100,00

N. *Schwefelsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Vitriolisirter Weinstein, *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestum Glaseri*, *Sal de duobus*, *Specificum purgans Paracelsi*, *Panacea holsatica*, *Panacata duplicata*, *Nitrum vitriolatum*, *Spiritus vitrioli coagulabilis*. — Kalihydrat, mit Vitriolöl betröpfelt, zeigt im Dunkeln Leuchten, HEINRICH; es ab-

sorbirt bei gewöhnlicher Temperatur die Dämpfe der trocknen Schwefelsäure, H. ROSE. — Das Salz wird als Nebenproduct gewonnen bei der Bereitung der Salpetersäure und des englischen Vitriolöls und bei der Reinigung der Pottasche. — Wasserhelle, harte, meistens kleine Krystalle, von 2,6232 KARSTEN, 2,636 WATSON, 2,662 KOPP spec. Gewicht. — Xsystem 2 u. 2gliedrig (Fig. 76 u. 77). $u^1 : u = 73^0 28\frac{2}{3}'$; $u : m = 126^0 44\frac{1}{3}'$; $u : t = 143^0 15\frac{2}{3}'$; $n : n = 112^0 22'$; $n : m = 146^0 11'$; $n : t = 123^0 49'$; $p : y = 150^0 12'$; $y : m = 119^0 48'$; $y : y$ unten = $120^0 24'$; $p : a = 136^0 14\frac{1}{2}'$; $a : u = 133^0 45\frac{1}{2}'$. MITSCHERLICH (Pogg. 18, 169). vgl. die abweichenden Angaben von BROOKE (Ann. Phil. 23, 20, W. PHILLIPS (Ann. Phil. 20, 342) und BERNHARDI (N. Tr. 9, 2, 14). — Verknistert im Feuer, und schmilzt in der Glühhitze, beim Erstarren krystallisirend. Nicht verdampfbar. Schmeckt schwach salzig bitter.

[39]

	Krystallisirt.		WEN- ZEL.	KIR- WAN.	DAL- TON.	Bé- RARD.	CURAU- DAU.	Thén. u. ROARD.
KO	47,2	54,13	54,75	55	55,3	57,24	57,71	63,6
SO ³	40	45,87	45,25	45	44,7	42,76	42,29	36,4
KO, SO ³	87,2	100,00	100,00	100	100,0	100,00	100,00	100,0
			BUCHOLZ.	THOMSON.				
			KO	55,67	67,6			
			SO ³	43,33	31,0			
			HO	1,00	1,4			
			100,00	100,0				

Wird durch Glühen mit $\frac{1}{3}$ Kohle zu Einfach-Schwefelkalium. Tritt an die meisten stärkern Säuren die Hälfte seines Kali's ab, und wird dadurch zu doppelt-schwefelsaurem Kali (4 A. I, 122, unten und Schema 88). 2 At. schwefelsaures Kali, in 1 At. mäßig erwärmter Salzsäure gelöst, liefert beim Erkalten Tafeln von zweifach-schwefelsauren Kali und Würfel von Chlorkalium; dem zweifach-schwefelsauren Kali dagegen vermag die Salzsäure kein Kali zu entziehen. KANE (Ann. Pharm. 19, 1). — Das gepulverte Salz absorbirt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure sehr langsam, und entwickelt sie wieder völlig beim Erwärmen. H. ROSE (Pogg. 38, 122). — 100 Th. Wasser lösen unter geringer Kälteerzeugung bei 0° 8,36 Theile und für jeden Grad über 0° 0,1741 Theile weiter. GAY-LUSSAC. Die bei 8° gesättigte Lösung zeigt 1,072 spec. Gew. ANTHON (Repert. 59, 346). — 1 Th. Salz löst sich bei 18,75° in 9,3 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0798 spec. Gew. KARSTEN. In Kalilauge von 1,35 spec. Gew. ist das Salz völlig unlöslich. LIEBIG (Ann. Pharm. 11, 262). vgl. BRANDES u. FIRNHABER (Berl. Jahrb. 24, 2, 68), und BRANDES u. GRÜNER (Br. Arch. 22, 147).

b. *Anderthalb.* — Schiefst aus der Lösung des einfachsauren Salzes in wasserhaltiger Schwefelsäure neben zweifach-schwefelsaurem Kali bisweilen an, und zwar in asbestartigen Fäden. R. PHILLIPS (Phil. Mag. Ann. 1, 429, auch Kastn. Arch. 13, 198). JACQUELAIN gelang es nur einmal, dieses Salz zu erhalten.

	Krystallisirt.		PHILLIPS.
2 KO	94,4	42,26	42,80
3 SO ³	120	53,71	52,45
HO	9	4,03	4,75
2(KO, SO ³) + HO SO ³	223,4	100,00	100,00

c. *Zweifach.* — 1. Man schmelzt 87,2 Th. (1 At.) einfach-schwefelsaures Kali mit 49 Th. (1 At.) Vitriolöl zusammen. — 2. Die heiße Auflösung von 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali in $\frac{1}{3}$ bis

1 At. Vitriolöl und Wasser liefert beim Erkalten zuerst Krystalle von einfach-saurem Salz; die davon getrennte Mutterlauge gibt beim Abdampfen Nadeln von wasserfreiem zweifach-sauren Salz. Dasselbe erhält man beim Abdampfen der Lösung von 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali in $1\frac{1}{2}$ bis 2 At. Schwefelsäure; aber die in letzterm Falle durch Abdampfen erhaltene Salzmasse, 5 Tage hingestellt, verwandelt sich in eine Flüssigkeit und [40] in Rhomboeder von gewässertem zweifach-sauren Salz; bei 3 At. Schwefelsäure auf 1 At. einfach-schwefelsaures Kali erfolgt diese Umwandlung schneller und bei 5 At. schon in 1 Stunde. Das wasserfreie, so wie das gewässerte Salz kann sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 40° entstehen; ersteres vorzugsweise bei weniger, letzteres bei mehr vorherrschender Schwefelsäure. Aus einer Auflösung von 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali und 1 At. Vitriolöl in heisser wässriger Salz-, Salpeter-, Wein- oder Essig-Säure schiefst beim Erkalten blofs gewässertes rhomboedrisches Salz an, also wirken diese Säuren gleich überschüssiger Schwefelsäure. JACQUELAIN. — Löst man den Rückstand, welcher bei der Bereitung der Salpetersäure aus 1 At. Salpeter und 2 At. Schwefelsäure bleibt, in heifsem Wasser auf und erkältet, so krystallisirt zuerst einfach-schwefelsaures Kali heraus, nur durch anhängende Flüssigkeit sauer gemacht; die Mutterlauge liefert dann an einem kühlen Orte zarte Nadeln, und zuletzt dicke kurze Säulen von gewässertem doppelt-sauren Salze, während ein großer Theil der Masse dendritisch auswittert. GEIGER.

Das wasserfreie Salz erscheint in feinen Nadeln, von 2,277 spec. Gew., bei 210° schmelzend. Gerade nur in der nöthigen Menge heifsen Wassers gelöst, schiefst es beim Erkalten unverändert an; aber diese Masse 4 Wochen der Luft dargeboten, lässt gewässertes Salz in Nadeln auswittern. JACQUELAIN.

Das gewässerte Salz krystallisirt theils α . in Rhomboedern von 2,163 spec. Gew., bei 197° schmelzend, theils, beim Auswittern aus dem wasserfreien Salze, β . in seidenglänzenden Faden, durch Zusammenfügung von Rhomboedern erzeugt. JACQUELAIN. — Das aus der wässrigen Lösung in grössern Krystallen anschliessende gewässerte Salz ist isomorph mit dem 2 und 1 gliedrigen Schwefel (4 A. I, 602, b); aber beim Erkalten nach dem Schmelzen liefert es Krystalle, mit denen des Feldspaths übereinkommend; es ist also dimorph. MITSCHERLICH. — Es erscheint theils in durchsichtigen dicken schiefen rhomboedrischen Säulen, α . mit mehrern Abstufungen, theils in 4- und 6-seitigen Nadeln β . GEIGER. — BRUDANT (*Ann. Chim. Phys.* 4, 72) erhielt aus der Auflösung des schwefelsauren Kalis in Vitriolöl unregelmässige Tetraeder, aus der Auflösung in verdünnter Säure Rhomboeder und in noch verdünnter Rhomboeder mit P-Flächen und andern Flächen. PHILLIPS erhielt gerade rhombische Säulen und rhombische Oktaeder. — Die gewässerten Krystalle behalten bei 149° ihre Durchsichtigkeit und schmelzen erst bei $315,5^\circ$, wobei sie nur eine Spur von mechanisch anhängendem Wasser verlieren. GRAHAM. Sie schmelzen bei 200° . MITSCHERLICH. Das geschmolzene Salz erscheint als ein wasserhelles Oel, und gesteht beim Erkalten zu einer weissen durchscheinenden harten Masse. — Das Salz schmeckt sehr sauer und röthet stark Lackmus.

	Wasserfrei.		JACQUELAIN.
KO	47,2	37,11	37,05
2SO ³	80	62,89	62,95
KO,2SO ³	127,2	100,00	100,00

	Gewässert.	JACQUELAIN.		GEIGER.	
		α	β	α	β
KO	47,2	34,65	34,55	32,53	33,83
2SO ³	80	58,74	58,48	54,77	55,43
HO	9	6,61	6,97	12,70	10,74
	136,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Das gewässerte Salz wird von GRAHAM u. A. betrachtet als Doppelsalz, dessen eine Basis Wasser ist = $\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$.

Das gewässerte Salz wird unter der Glühhitze nicht zersetzt; in der Glühhitze entwickelt es nach GAY-LUSSAC Vitriolöl, dann schwefligsaures und Sauerstoff-Gas und wird zu einfach-saurem Salze. Trockne schwefelsaure Bittererde oder schwefelsaures Zinkoxyd treiben aus dem geschmolzenen Salze Vitriolöl aus, indem sie sich an seiner Stelle mit dem einfach-schwefelsauren Kali zu einem Doppelsalze vereinigen. $\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ gibt mit MgO, SO^3 : $\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{MgO}, \text{SO}^3$ und HO, SO^3 . GRAHAM. — Geschmolzenes Kochsalz, in das schmelzende gewässerte Salz gebracht, entwickelt sogleich Salzsäure. MITSCHERLICH.

1 Th. zweifach-schwefelsaures Kali löst sich in ungefähr $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Aus der Lösung in größeren Mengen heißen Wassers schießt beim Erkalten um so mehr einfach-saures Salz an und es bleibt um so mehr freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit, je mehr das Wasser beträgt (bis zu einer gewissen Gränze). GEIGER. Bei viel Wasser kann selbst ein Zusatz von viel Schwefelsäure zur heißen Lösung das Anschiefen des einfach-sauren Salzes beim Erkalten nicht hindern. GRAHAM. Die Affinität des in größerer Menge einwirkenden Wassers zur Schwefelsäure überwindet die Affinität des einfach-schwefelsauren Kali's zu derselben. Kaltes Wasser zieht aus dem Salze viel Schwefelsäure mit wenig Kali und lässt einfach-saures Salz; die säulenförmigen Krystalle werden daher durch kaltes Wasser getrübt. Auch kochender Weingeist entzieht den Krystallen fast bloß Schwefelsäure und lässt sie trübe und minder sauer zurück. GEIGER. vgl. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 26); BERTHOLLET (*Stat. chim.* 1, 356); GEIGER (*Mag. Pharm.* 9, 251); R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 429; auch *Kastn. Arch.* 13, 198); MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 152 u. 173); GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 331); JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 70, 311).

Nach JACQUELAIN gibt es krystallische Verbindungen des einfach-schwefelsauren Kali's mit gewässerter Phosphorsäure und Salpetersäure: Löst man das einfach-schwefelsaure Kali in warmer überschüssiger syropförmiger Phosphorsäure, so erhält man beim Erkalten schiefe sechseitige Säulen von 2,296 spec. Gew., bei 240° schmelzend, 63,6 Proc. einfach-schwefelsaures Kali, 26,35 Phosphorsäure und 10,5 Wasser haltend = $2(\text{KO}, \text{SO}^3) + 3\text{HO}, \text{PO}^5$. Die Lösung in warmer Salpetersäure gibt zuerst einige Krystalle von gewässertem zweifach-schwefelsauren Kali und Salpeter, dann schiefe Säulen von 2,381 spec. Gew., bei 150° schmelzend, 39,32 Kali, 33,29 Schwefelsäure und 27,47 einfach-gewässerte Salpetersäure haltend = $2(\text{KO}, \text{SO}^3) + \text{HO}, \text{NO}^5$. — Dagegen liefert die [42] Lösung in Salzsäure oder Weinsäure einerseits gewässertes zweifach-schwefelsaures Kali, andererseits Chlorkalium oder Weinstein.

[Man kann obige 2 Verbindungen aber auch als Verbindungen von gewässertem zweifach-schwefelsauren Kali mit phosphorsaurem oder salpetersaurem Kali betrachten: $2(\text{KO}, \text{SO}^3) + 3\text{HO}, \text{PO}^5 = \text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3 + \text{KO}, 2\text{HO}, \text{PO}^5$ und $2(\text{KO}, \text{SO}^3) + \text{HO}, \text{NO}^5 = \text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3 + \text{KO}, \text{NO}^5$].

O. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkali. — Kalium-Sulfocarbonat; im gewässerten Zustande auch als hydrothiocarbonsaures Kali zu betrachten. — Entsteht beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wäss-

rigem Einfach-Schwefelkalium, oder in wässrigem Kali. In letzterm Falle langsam und unter gleichzeitiger Erzeugung von kohlensaurem Kali (4. A. I, 642, 7). — Man fügt zu einer Lösung des Einfach-Schwefelkaliums in wenig Weingeist so lange Schwefelkohlenstoff, als er sich löst, trennt die in der Ruhe gebildete untere syrupartige Schicht von den beiden obern (die mittlere ist überschüssiger Schwefelkohlenstoff, die oberste ist Weingeist, der Mehrfach-Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff gelöst enthält), und dampft sie bei 30° ab. — 2. Man digerirt wässriges Einfach-Schwefelkalium in einer damit gefüllten, verschlossenen Flasche bei 30° mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, bis zur Sättigung, und dampft die Lösung bei 30° ab. In beiden Fällen schießt aus der abgedampften Lösung ein gelbes, sehr zerfließliches Salz an, von kühlend pfefferartigem, hinterher hepatischem Geschmacke, welches zwischen 60 und 80° sein Krystallwasser verliert, und sich in trocknes Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium verwandelt. Dieses ist rothbraun und wird bei abgehaltener Luft erhitzt, ohne etwas Flüssiges zu entwickeln, zu einem schwarzbraunen Gemenge von Dreifach-Schwefelkalium und Kohle ($\text{KS}, \text{CS}^2 = \text{KS}^3 + \text{C}$). Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr sparsam, mit braungelber Farbe in Weingeist. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 450).

P. *Schwefel-Phosphor-Kalium.* — a. Leitet man über gelind erhitztes Vierteil-Schwefelkalium (II, 31) 7 Stunden lang trocknes leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, so erhält man unter Entwicklung von Hydrothion eine weiße Masse von hepatischem Geschmacke ($4\text{K}, 14\text{S} + \text{PH}^3 = 4\text{KS}^2, \text{PS}^3 + 3\text{HS}$).

	Berechnung.	H. ROSE.
4 K	156,8	43,05
11 S	176	48,33
P	31,4	8,62
4KS ² , PS ³	364,2	100,00

Bei der Bestimmung des Schwefels mittelst der Oxydation mit Salpetersäure hatte ROSE einigen Verlust durch entwickeltes Hydrothion.

Die Masse zerfließt an der Luft und löst sich völlig in Wasser, den Geruch nach Hydrothion entwickelnd, welches bei Anwendung heißen Wassers in Blasen frei wird, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure; die Lösung [43] entwickelt mit Salzsäure Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel. Hiernach hält sie wohl 1 At. drittel-phosphorsaures Kali, 1 At. Dreifach-Schwefelkalium und 8 At. Hydrothion: $4\text{KS}^2 + \text{PS}^3 + 8\text{HO} = 8\text{KO}, \text{PO}^5 + \text{KS}^3 + 8\text{HS}$. H. ROSE.

b. Behandelt man auf dieselbe Weise Hydrothion-Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoffgas, so verwandelt es sich unter Bildung von Hydrothion, welches unter starkem Aufschäumen entweicht, in eine dickflüssige, nach dem Erkalten gelbrüthlich-weiße Masse, mehr Kalium und Phosphor, als a enthaltend, die Feuchtigkeit der Luft begierig anziehend. H. ROSE (*Pogg.* 24, 313).

Kalium und Selen.

A. *Selenkalium.* — Man vereinigt Selen mit Kalium. Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung, wodurch ein Theil des Selenkaliums sublimirt wird; bei Ueberschuss von Kalium mit einer Art

von Explosion. — 2. Man glüht selenig- oder selen-saures Kali mit Wasserstoffgas oder Kohle. — 3. Man schmelzt Selen mit Kalihydrat, wobei sich ein Gemisch aus 2 At. Selenkalium und 1 At. selenig-saurem Kali erzeugt ($3\text{KO} + 1\text{Se} + x\text{Se} = 2\text{KSe}_x + \text{KO}, \text{SeO}_2$; wieviel Selen das Kalium hierbei aufnimmt, ist nicht untersucht). — 4. Man erhitzt Selen mit kohlen-saurem Kali, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und derselbe Process erfolgt, wie bei 3.

Das nach 1) erhaltene Selenkalium ist geflossen, stahlgrau von krystallischem Bruche, und von einem der Schwefelleber ähnlichen Geschmack und Geruch. Das nach 2) erhaltene ist oben dunkelbraun, an den Wandungen zinnberroth. Das nach 3) erhaltene ist schwarz, von braunem Pulver, schwammig, schmilzt noch nicht in der Glühhitze, und ist reicher an Selen. — Das Selenkalium, welches überschüssiges Selen hält, mit Salzsäure übergossen, schwillt auf, entwickelt Hydroselen und scheidet rothe Flocken von Selen ab.

Das Selenkalium wird an der Luft feucht. Selenkalium mit überschüssigem Kalium löst sich in Wasser unter Wasserstoffgas-entwicklung zu einer blassrothen [bei völliger Abhaltung von Sauerstoff wohl farblosen] Flüssigkeit auf, in der wässrige Einfach-Selenkalium oder *Hydroselen-Kali* anzunehmen ist. — Das selenreichere Selenkalium, nach 1) oder 3) erhalten, gibt mit Wasser eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, aus welcher Säuren Hydroselen entwickeln und Selen niederschlagen. In der Lösung ist wässriges Mehrfach-Selenkalium, oder *hydroseleniges Kali* anzunehmen. Dieselbe Lösung, jedoch zugleich selenigsaures Kali haltend, bildet sich bei längerem Kochen von Selen mit wässrigem Kali. — Das noch mehr Selen haltende, nach Weise 4 [44] bereitete Selenkalium gibt mit wenig Wasser eine dunkelbraune Lösung, aus welcher durch mehr Wasser ein großer Theil des Selen gefällt wird (wofür nicht unzersetztes kohlen-saures Kali vorhanden ist, welches die Fällung hindert), so dass dieselbe rothbraune Flüssigkeit bleibt, wie im vorigen Falle. — Sämmtliche Lösungen des Selenkaliums haben einen hepatischen Geschmack und setzen an der Luft das Selen als rothes Pulver ab ($\text{KSe}_x + \text{O} = \text{KO}, + \text{Se}_x$; oder $\text{KO}, \text{HSe}_x + \text{O} = \text{KO} + \text{Se}_x + \text{HO}$).
BERZELIUS.

B. *Selenigsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Lässt sich durch Abdampfen, nicht durch Erkalten, in krystallischen Körnern erhalten. Schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Masse, die beim Erkalten wieder weiß wird. — Wird an der Luft feucht; fast in allen Verhältnissen in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

b. *Zweifach*. — Schiefst beim Erkalten der bis zur Syrupdicke abgedampften Auflösung schwierig in federartigen Krystallen an, die sich zuletzt zu einer festen Masse vereinigen. — Verliert im Feuer langsam die Hälfte seiner Säure. — Zerfließlich; nur wenig in Weingeist löslich.

c. *Vierfach*. — Nicht krystallisirend, schnell zerfließend. BERZELIUS.

Einfach.			Zweifach.			Vierfach.		
KO	47,2	45,74	KO	47,2	29,65	KO	47,2	17,41
SeO ₂	56	54,26	2SeO ₂	112	70,35	4SeO ₂	224	82,59
KO, SeO ₂	103,2	100,00	KO, 2SeO ₂	159,2	100,00	KO, 4SeO ₂	271,2	100,00

C. *Selensaures Kali*. — a. *Einfach*. — 1. Man schmelzt selenige Säure mit Salpeter, löst die Masse in Wasser und dampft ab. Zuerst schießt Salpeter an, dann das selensaure Kali. — 2. Man trägt ein Gemenge von natürlichem Selenblei mit gleichviel Salpeter in einen glühenden Tiegel, löst in heißem Wasser, filtrirt und lässt krystallisiren. Das hier nach dem Salpeter anschließende Salz ist mit etwas schwefelsaurem Kali verunreinigt. — Das Salz hat genau die Gestalt und die optischen Verhältnisse des einfach-schwefelsauren Kali's (Fig. 76 u. 77). $n : n = 111^\circ 48\frac{1}{2}'$; $y : y$ unten $= 120^\circ 25'$. — Verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter. Löst sich fast eben so leicht in kaltem, wie in heißem Wasser. MITSCHERLICH (Pogg. 9, 623).

Krystallisirt.		MITSCHERLICH.	
KO	47,2	42,45	42,16
SeO ³	64	57,55	57,84
KO,SeO ³	111,2	100,00	100,00

Kalium und Iod.

A. *Iodkalium*. — Kalium vereinigt sich sowohl mit dem festen Iod, bei geringem Drucke schon in der Kälte, als mit [45] dem dampfförmigen, unter Entwicklung von Wärme und violettem Lichte. Sehr kleine Mengen Iod und Kalium vereinigen sich beim Erhitzen oft unter heftiger Explosion und Zerschmetterung der Glasröhre. SERMENTINI (Schw. 41, 164), Gm. — Ioddämpfe treiben aus glühendem Kali das Sauerstoffgas aus, Iodkalium erzeugend.

Darstellung. — 1. Man bereitet durch Schmelzen von krystallisirtem, zuvor gerösteten Brechweinstein arsenfreies Antimonkalium, schüttelt dessen Pulver so lange in die Auflösung von Iod in der 12fachen Weingeistmenge, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Das auf dem Filter bleibende Antimonpulver kann durch Schmelzen mit Weinstein wieder in Antimonkalium verwandelt, und so vielfach benutzt werden. SERULLAS (Ann. Chim. Phys. 20, 163). — 2. Man sättigt reines oder kohlensaures Kali mit der (nach 4. A. I, 690 Weise 2 bereiteten) wässrigen Hydriodsäure und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS (Gilb. 68, 241). — STRATING (Repert. 15, 288) löst 10 Th. Iod in 160 Th. Weingeist, leitet Hydrothiongas bis zur Entfärbung durch die Lösung, filtrirt, destillirt den meisten Weingeist ab, verdünnt den Rückstand mit 132 Th. Wasser, destillirt den Rest des Weingeistes ab, sättigt das wässrige Hydriod mit 11 Th. kohlensaurem Kali und dampft zum Krystallisiren ab. — 3. Man bereitet durch Zusammenbringen von Zink, Iod und Wasser eine Lösung von Iodzink oder Hydriod-Zinkoxyd, fällt dieses durch die genau erforderliche Menge kohlensauren Kali's, filtrirt und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS. — GIRAULT trägt die kalt filtrirte Lösung des Iodzinks nach und nach in kochendes wässriges kohlensaures Kali, bis sie kein Aufbrausen mehr bewirkt, versetzt das Gemisch mit kaltem Wasser, filtrirt und kocht den Rückstand 2mal mit kaltem Wasser aus (so behält er nur eine, durch Glühen entfernbare, Spur Iod in Gestalt von Zinkoxyd-Iodzink zurück), fällt das noch gelöste Zink durch behutsam zugefügtes kohlensaures Kali, filtrirt und dampft ab. Auch nach E. HERMANN und FA. WENDT (Repert. 44, 117 u. 122) hält das gefällte kohlensaure Zinkoxyd hartnäckig Iod zurück. — 4. Man bereitet eine Lösung von Einfach-Iodeisen oder Hydriod-Eisenoxydul aus 2 Th. Iod, 1 Th. Eisenfeile und 10 Th. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, sobald sie farblos ist, schlägt das

Eisenoxydul in der Siedhitze durch; in richtigem Verhältnisse zugesetztes, ätzendes oder kohlen-saures Kali nieder, filtrirt und dampft ab. BAUP (*J. Pharm.* 9, 37 u. 122; auch *N. Tr.* 8, 2, 176; auch *Repert.* 13, 237; 14, 409). CAILLOT (*J. Pharm.* 8, 473). — SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 23, 100) fügt zu 1 Th. Eisenfelle, in 20 Th. Wasser vertheilt, 4 Th. Iod nach und nach, damit durch die erfolgende Erhitzung kein Iod verdampfe, zersetzt die Lösung, sobald sie farblos erscheint, sogleich mit Kali (ehe sich an der Luft basisches Hydriod-Eisenoxyd niederschlägt, welches blofs durch einen Ueberschuss von Kali zersetzbar ist) und wäscht das gefällte Eisenoxydulhydrat in einer unten abgesprengten und mit Papier und Leinwand zugebundenen Flasche anhaltend aus. — Man kann das wässrige Iodsen auch in einem gusseisernen Kessel darstellen; man fälle mit etwas überschüssigem Kali, und setze das Ganze der Luft aus, bis das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat verwandelt ist, welches sich besser waschen lässt [aber wohl Iod zurückhält]. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 406). [Die Fällung des Iodsens durch Aetzkali in der Siedhitze möchte am dienlichsten sein.] — [46] Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 Th. Antimonpulver und 5 Th. Iod in einem Glaskolben sehr gelinde, wo die Verbindung augenblicklich erfolgt, zerschlägt nach dem Erkalten den Kolben, pulvert das Iodantimon und trägt es in heifses Wasser, welches $\frac{2}{3}$ des Iods als reines Hydriod auszieht, decanthirt, kocht das zurückbleibende Antimonoxyd-Iodantimon mit überschüssigem kohlen-sauren Kali, dem es alles Iod abtritt, filtrirt und neutralisirt das alkalische Filtrat mit der zuerst erhaltenen Hydridsäure. SERULLAS (*J. Pharm.* 14, 19 u. 55). — 6. Man dampft ein Gemisch aus 2 Th. Iod, 1 Th. Kalihydrat und 6 Th. Wasser zur Trockne ab, erhitzt die Masse in einer Retorte, so lange sich Sauerstoffgas entwickelt, löst den Rückstand in Wasser, sättigt das noch freie Kali mit wässrigem Hydriod und dampft ab. LE ROYER u. DUMAS. — Beim Auflösen des Iods in wässrigem Kali bildet sich Iodkalium und Iodsaures Kali; letzteres wird durch Glühen unter Sauerstoff-entwicklung ebenfalls in Iodkalium verwandelt. — Das Kali muss möglichst frei von kohlen-saurem sein; denn letzteres verwandelt sich in zweifach-kohlen-saures, welches kein Iod aufnimmt, und nach dem Glühen der Masse als einfach-kohlen-saures beigemengt bleibt. Da während des Einkochens der Aetz-lauge, um Kalihydrat zu erhalten, wieder Kohlensäure hinzutritt, so ist gute Aetzlauge dem Kalihydrat vorzuziehen. — Man bringt in die kalte oder schwach erwärmte Lauge so lange Iod, bis sie sich eben braun zu färben beginnt; mehr Iod würde bei nachherigem Erhitzen wieder entweichen. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 23, 100; 25, 55); REIMANN (*Mag. Pharm.* 23, 89). — Das Glühen wird in Retorten oder Kolben von Glas, oder in bedeckten porcellanenen Krügen oder gusseisernen Töpfen, welche höchstens zur Hälfte gefüllt sind, vorgenommen. Durch das Spritzen der Masse kann Verlust eintreten, und das an die kälteren Wandungen Gespritzte kann unzersetztes Iodsaures Kali enthalten. Es ist gelinde aber anhaltende Glühhitze nöthig; bei zu geringer bleibt Iodsaures Kali unzersetzt, bei zu starker verdampft Iodkalium, besonders in offenen Gefäfsen. — Auch kann sich aus dem Iodsauren Kali ein Theil des Iods beim Glühen entwickeln. Daher scheint die von ORFILA empfohlene und von GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 393) bewährt gefundene Methode sehr zweck-mäfsig, die abgedampfte Masse mit Kohlenpulver gemengt zu glühen, wo blofs Kohlensäure, ohne alles Iod entweicht und die Zersetzung des Iodsauren Kali's bei viel schwächerem und kürzerem Glühen erfolgt. — Die geglühte Masse wird in Wasser oder Weingeist (welcher das etwa vorhandene kohlen-saure Kali größtentheils zurücklässt) gelöst, und durch Krystallisiren gereinigt. — 7. Man löst in erwärmtem wässrigem Kali so lange Iod, bis die Flüssigkeit sich eben bräunlich färbt, und geröthetes Lackmuspapier nicht mehr bläut, verdünnt sie mit Wasser, leitet so lange Hydro-

thiongas hindurch, bis alles Iodsaure Kali in Iodkalium verwandelt ist, und die Flüssigkeit daher anhaltend nach Hydrothion riecht, filtrirt, kocht auf, zum Verjagen desselben, fügt noch Kali hinzu, wofern die Flüssigkeit freies Hydriond enthält, oder wässriges Hydriond, wofern Ueberschuss von Kali gegeben ist, und dampft ab.

TURNER (*Edinb. med. J.* Nr. 84, 20). — Der hierbei niederfallende Schwefel hält Iod; das erhaltene Iodkalium ist gelb, auch nach dem Schmelzen, und scheint neben Iodkalium Schwefelkalium zu enthalten. SCHINDLER. — 8. Man

versetzt eine weingeistige Lösung von [47] Iod (oder in Wasser vertheiltes Iod) so lange mit einer weingeistigen oder wässrigen Lösung von Schwefelkalium, bis erstere entfärbt ist, filtrirt und dampft ab. TADDEI (*J. Pharm.* 10, 179). — $KS^x + J = KJ + S^x$; oder: $KO.HS^x + J = KO.HJ + S^x$.

— TADDEI löst das Iod in Weingeist von 20 bis 25° Bm. und fügt dazu wässriges Einfach-Schwefelkalium. — Hierbei wird wegen des Weingeistes ein braungefärbtes Iodkalium erhalten, daher füge man zu 1 Th. Iod, in 6 Th. Wasser vertheilt, so lange wässriges Einfach-Schwefelkalium, unter häufigem Schütteln, bis die Flüssigkeit farblos und klar ist, bei zu viel Schwefelkalium ist sie trübe und bedarf eines Zusatzes von etwas Iod. FAU (*J. Pharm.* 11, 403).

— Aehnlich verfährt DUFLOS (*Berl. Jahrb.* 28, 2, 211), welcher 4 Th. schwefelsaures Kali mit 1 Th. Kohle im irdenen Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen glüht, das erhaltene Schwefelkalium bei abgehaltener Luft in der 3fachen Wassermenge löst, hierzu so lange Iod fügt, bis eine filtrirte Probe farblos erscheint, filtrirt, krystallisiren lässt, die Mutterlauge abdampft und glüht und daraus durch Auflösen noch Krystalle gewinnt. — Auch bei Vermeidung des Weingeistes theilt sich dem Iodkalium Schwefel mit; es wird beim Erhitzen grau, entwickelt Hydrothion und hält jetzt einen schwarzen Körper beigemengt, welcher schwefelhaltige Kohle zu sein scheint. Auch kann das durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle erhaltene Schwefelkalium ätzendes und kohlen saures Kali enthalten, und dadurch die Beimengung von etwas Iodsaurem und kohlen saurem Kali veranlassen. SCHINDLER. — BRANDS und SCHRADER (*Br. Arch.* 16, 103) wenden die weingeistige Lösung der gewöhnlichen Schwefelleber an. — 9. Man verwandelt wässriges Schwefelbaryum durch Iod in Iodbaryum und fällt das Filtrat durch ein schickliches Kalisalz.

— LIEBIG (*N. Tr.* 18, 2, 259) glüht 6 Th. Schwerspath mit 1 Th. Kienrufs, löst das Schwefelbaryum in Wasser, trägt in das Filtrat so lange Iod, als es sich löst, filtrirt vom Schwefel ab, fällt die farblose Flüssigkeit durch kohlen saures Kali, filtrirt und dampft ab. — WITTSTOCK (*Pogg.* 55, 428) fällt durch schwefelsaures Kali. Man muss das Schwefelbaryum mit so viel Wasser behandeln, dass es sich sogleich vollständig löst, sonst bleibt Baryt ungelöst, und die Flüssigkeit, welche Zweifach-Hydrothion-Baryt hält, erzeugt mit dem Iod mehr Hydriond, als zur Sättigung des Baryts nöthig ist, so dass eine saure Flüssigkeit entsteht. H. ROSK. Dieses schadet bei der Fällung durch schwefelsaures, nicht bei der durch kohlen saures Kali.

Das bei mehreren dieser Darstellungen dem Iodkalium beigemengte kohlen saure Kali wird theils durch Neutralisiren mit wässrigem Hydriond, theils durch Auflösen des Iodkaliums in Weingeist beseitigt.

Die Weisen 2, 4 und 6 (wenn man in letzterm Falle den Rückstand mit Kohle glüht) haben den Vorzug.

Verunreinigungen des Iodkaliums. — *Kohlen saures Kali.* Macht dasselbe alkalischer reagirend und zum Zerfließen geneigter. Bewirkt Aufbrausen mit Säuren. Bleibt beim Auflösen in starkem Weingeist zurück. — *Iod saures Kali.* Die Auflösung bräunt sich bei Zusatz von Salzsäure oder Weinsäure durch Abscheidung von Iod oder Bildung von hydriondigem Kali. — *Chlorkalium* oder *Chlornatrium.* Aus dem Niederschlag, den die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gibt, löst sich das Chlorsilber in überschüssigem Ammoniak auf, und lässt sich aus dem Filtrate durch reine Salpetersäure fällen. ROBIGNY's umständlichere Methode: (*J. Pharm.* 8, 140). — *Schwefelsaures Kali.* Fällt die Barytsalze; bleibt beim Auflösen in Weingeist zurück. —

Schwefelhaltige organische Materie, vielleicht xanthonsaures Kali. Mischt sich dem Iodkalium bei, zu dessen Bereitung zugleich Weingeist und Hydrothion oder ein Schwefelmetall angewandt wurde. Solches Iodkalium hat einen widrigen Geruch, dem der *Asa foetida* ähnlich, wird beim Erhitzen graubraun und entwickelt [48] schweflige Säure; der Rückstand, mit Wasser behandelt, lässt schwefelhaltige Kohle, und die Lösung hält neben Iodkalium schwefelsaures Kali. SCHINDLER.

1 Th. Iodkalium muss sich in $\frac{3}{4}$ Th. Wasser oder in 6 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur völlig lösen. BAUR. — 1 At. (165,2 Th.) Iodkalium fällt in der wässrigen Lösung vollständig 1 At. (136,8 Th.) Einfach-Chlorquecksilber ($\text{KJ} + \text{HgCl} = \text{KCl} + \text{HgJ}$); aber das gefällte Iod-Quecksilber löst sich in 1 At. Iodkalium völlig wieder auf ($2\text{KJ} + \text{HgCl} = \text{KCl} + \text{KJ, HgJ}$). Man löse daher in 2 gleichen Wassermengen einerseits 2 At. (330,4 Th.) des zu prüfenden Iodkaliums, andererseits 1 At. (136,8 Th.) Sublimat. Man fügt dann zu 1 Maafs der Iodkaliumlösung so lange Sublimatlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt; ist hierzu 1 Maafs der letztern Lösung nöthig, so ist das Iodkalium völlig rein; entstände schon bei $\frac{1}{2}$ Maafs Sublimatlösung ein bleibender Niederschlag, so wäre das Iodkalium zur Hälfte mit fremdartigen Stoffen verunreinigt u. s. w. MAROSKAU (*J. Pharm.* 18, 302).

Das Iodkalium schieft aus der wässrigen Lösung in weissen, bald durchsichtigen, bald trüben Würfeln, verlängerten Würfeln, Trichtern und Oktaedern an. KANE (*Phil. Mag.* J. 16, 222) erhielt Krystalle, die dem viergliedrigen Systeme anzugehören scheinen. *Fig.* 29 u. 32; $e : \text{Seitenkante} = 150^\circ$; $e : p = 120^\circ$; $e : e' = 105^\circ$; e , über dem Scheltel: e hinten = 60° ; also vielleicht Dimorphie; aber die Krystalle zeigten einfache Strahlenbrechung. — Spec. Gew. 2,9084 KARSTEN, 3,091 BOULLAY. Nach dem Schmelzen gesteht es zu einer krystallischen, perlglänzenden Masse. GAY-LUSSAC (*Gib.* 49, 26). Es schmilzt noch unter der Rothglühitze; es verdampft unzersetzt an der freien Luft bei mäßigem Glühen; in einer Glasröhre erst beim Erweichungspunct derselben. SCHINDLER. Schmeckt scharf, und bläut schwach geröthetes Lackmus.

Nach GAY-LUSSAC.

K	39,2	23,73
J	126	76,27
KJ	165,2	100,00

Chlor zersetzt das erhitzte Iodkalium in Chlorkalium und Iod. GAY-LUSSAC. Aus der Auflösung in 2 Th. Wasser fällt Chlorgas zuerst das Iod; aber dieses verschwindet durch mehr Chlor wieder unter Bildung einer Verbindung von Dreifach-Chloriod mit Chlorkalium, welche die Flüssigkeit gelb färbt und reichlich anschieft. FILHOI. ($\text{KJ} + 4\text{Cl} = \text{KCl, JCl}_3$). — Das Iodkalium wird durch Abdampfen mit Salpetersäure völlig in Salpeter zersetzt. SERULLAS. — Es entwickelt beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak unter Bräunung reichlich Iod. ЕММЕТ. — Verwandelt sich beim Schmelzen mit chloresaurem Kali in Iodsaures Kali; erzeugt, mit salpetersaurem Kali oder Baryt erhitzt, wenig Iodsaures Kali oder Baryt, mit Baryumhyperoxyd etwas mehr. O. HENRY (*J. Pharm.* 18, 345). Es zersetzt sich in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure unter rothbrauner Färbung in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Iod. H. ROSE (*Pogg.* 38, 121) ($\text{KJ} + 2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{J}$). Mit verdünnter [49] Schwefelsäure destillirt, liefert es zuerst Hydriod, dann bei weiterer Concentration Iod, das sich im Hydriod löst, und schweflige Säure,

welche sich im Destillat mit dem Wasser und Iod wieder in Schwefelsäure verwandelt. Mit Braunstein und Vitriolöl erhitzt, gibt es bloß Iod, keine schweflige Säure. Ein Gemenge aus gleichen Theilen Iodkalium Kochsalz, Salpeter und Vitriolöl entwickelt vorzüglich Chloriod. SOUBEIRAN. Wasserdampf über glühendes Iodkalium geleitet, entwickelt viel Hydriodgas; der Rückstand ist alkalisch. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 31, 33). — Das Gemenge von Iodkalium und Salmiak gibt beim Erhitzen Salmiak, freies Iod und Iodammoniak, während Iodkalium und Chlorkalium bleibt. Das Gemenge hält sich an trockner Luft, wird an feuchter langsam feucht und braun, durch Zersetzung des sich bildenden Hydriodammoniaks. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 22, 144). Trockne Arsensäure macht schon in der Kälte, reichlicher in höherer Temperatur Iod frei, Antimonsäure nur beim Erhitzen. — Chromsäure, chromsaures Kali, Molybdänsäure und Wolframsäure scheiden schon in der Kälte Iod aus; Titansäure, Zinnoxid und Uranoxd in der Hitze. — Beim Eintragen von trockenem Iodkalium in geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure tritt eine stürmische Iodentwicklung ein unter vorübergehender Flammenbildung; von geschmolzenem Phosphorsäurehydrat wird zugleich auch ziemlich viel Hydriodgas erzeugt. — Bromsäure und Kieselsäure entwickeln bei höherer Temperatur und unter Zutritt von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff deutliche Ioddämpfe. — Eisenoxd- und Kupferoxydsalze scheiden schon in der Kälte Iod aus. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 513.) L.

Das Iodkalium zerfließt nur an sehr feuchter Luft; leichter, wenn kohlen-saures Kali oder andere zerfließliche Salze beigemischt sind. Es löst sich in Wasser unter einer Erkältung, die 24° betragen kann; 1 Th. löst sich bei 12,5° in 0,735 Th. und bei 16° in 0,709 Th. Wasser BAUP; bei 18° in 0,7 Th. und bei 120° ungefähr in 0,45 Th. Wasser GAY-LUSSAC. Die gesättigte Lösung siedet bei 120°. BAUP. Es löst sich bei 12,5° in 5,5 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und bei 13,5° in 39 bis 40 Th. absolutem Weingeist; heifser Weingeist löst viel mehr und setzt beim Erkalten Nadeln ab. BAUP. Die wässrige farblose Lösung, welche man als wässriges *Hydriod-Kali* betrachten kann, liefert beim Abdampfen wieder Krystalle von Iodkalium. Die verdünnte Lösung färbt sich mit weniger Chlor gelb, und entfärbt sich mit mehr; aber bei Gegenwart von Bromkalium bleibt die dem Brom zukommende gelbe Färbung. SIMON (*Repert.* 65, 200). Sie färbt durch Chlor gebleichtes Papier braun. BAUP. Sie zeigt die braungelbe Färbung mit Chlor bis zu der Verdünnung von 1 Th. Iodkalium mit 3000 Th. Wasser; die braungelbe Färbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure bis zu 6000 Th. Wasser; den rothen Niederschlag mit Doppelt-Chlorplatin bis zu 12000 Th. Wasser und den grüngelben Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bis zu 60000 Th. Wasser. DUBLANC (*J. Chim. med.* 2, 120).

B. Zweifach-Iodkalium oder hidriodiges Kali. — Die Lösung von 100 Th. Iodkalium in 400 Th. Wasser nimmt schnell, die in noch mehr Wasser nimmt langsam noch 76,5 Th. (1 At.) Iod auf. BAUP. Die Lösung ist dunkelrothbraun und neutral und verliert das aufgenommene Iod beim Kochen oder beim Aussetzen an die Luft. GAY-LUSSAC. Es ist Abdampfen zur Trockne und fast Schmelzhitze nöthig, um alles überschüssige Iod auszutreiben. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 390). —

Die Lösung von 100 Th. Iodkalium in 200 Th. Wasser löst 153 Th. (2 At.) Iod auf, zu einer schwarzbraunen, metallglänzenden, bei durchfallendem Lichte sehr dunkelroth [50] erscheinenden Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz die Hälfte des aufgelösten Iods fallen lässt. BALP.

C. *Iodigsaures Kali?* — a. Löst man gleiche Atome Iod und käufliches (Kohlensäure-haltendes) Kalihydrat in Wasser, dampft die dunkelbraune Lösung zur Trockne ab, ohne so stark zu erhitzen, dass sich Sauerstoffgas entwickelt, löst die Masse in Wasser, dampft ab, und lässt langsam erkalten, so erhält man viele, sehr große Krystalle, von denen des Iodkaliums und des Iodsauren Kali's verschieden. Weingeist zieht aus ihnen Iodkalium, aus Iodsaures Kali lassend, und Wasser bildet mit ihnen eine Lösung, in der sich Iodkalium und Iodsäure nachweisen lässt. Also ein, dem Natronsalt von MITSCHERLICH analoges Salz. REIMANN (*Mag. Pharm.* 23, 89).

b. Kaltes wässriges kohlens. Kali bildet mit weniger Iod eine farblose, nach Iod riechende, mit mehr Iod eine braunrothe Lösung, ohne alle Entwicklung von Kohlensäure, sofern zweifach-kohlensaures Kali entsteht. Die braune Lösung entwickelt beim Erhitzen Ioddampf, dem sich erst beim Sieden kohlensaures Gas beigesellt. Erst durch 3maliges Abdampfen, Wiederauflösen und Zufügen von Iod gelingt es, alles kohlensaure Kali in Iodkalium und Iodsaures Kali zu verwandeln. REIMANN. — [Die anfangs in der Kälte erhaltene Lösung könnte Iodigsaures Kali halten.]

c. Beim Erhitzen von Kalihydrat mit Iod höchstens bis auf 200° soll sich nach GROUVILLE Iodkali bilden.

D. *Iodsaures Kali.* — Das von GAY-LUSSAC durch Vermischen des einfachsauren Salzes mit Kali dargestellte basische Salz vermochte RAMMELSBERG nicht zu erhalten, es schoss einfach-saures an. — a. *Einfach.* — Iod bildet mit wässrigem Kali unter Wärmeentwicklung 1 At. Iodsaures Kali und 5 At. Iodkalium oder Hydriodkali ($6KO + 6J = KO,JO^5 + 5KJ$). — 1. Man fügt zu Kalilauge so lange Iod, bis sie sich bleibend zu bräunen beginnt, dampft die Lösung zur Trockne ab, und zieht aus dem Rückstande das Iodkalium durch Weingeist von 0,81 spec. Gew. aus. Sollte dem zurückbleibenden Iodsauren Kali kohlensaures beigemischt sein, so zersetzt man dieses durch Essigsäure, dampft ab, und entfernt das essigsaure Kali durch Weingeist. GAY-LUSSAC. — 2. Man löst Dreifach-Chloriod in Kalilauge. BERZELIUS. Hierbei entsteht zugleich Iodkalium und Chlorkalium, welches wegen geringerer Löslichkeit in Weingeist schwieriger zu scheiden ist ($3JCl^3 + 12KO = 2(KO,JO^5) + 9KCl + KJ$). — 3. Man erhitzt Iodkalium im hessischen Tiegel bis zum Schmelzen, lässt ihn erkalten, bis die Masse nur noch halbflüssig ist, und trägt in diese nach und nach $1\frac{1}{2}$ Th. chloresäures Kali. Die Masse wird flüssig, bläht sich auf und erstarrt zu einem schwammigen Gemenge von Iodsaurem Kali und Chlorkalium. Man löst es in heissem Wasser, lässt das Iodsaure Kali krystallisiren, löst die Krystalle in Wasser und fällt sie daraus durch Weingeist. O. HENRY (*J. Pharm.* 18, 345; auch *Schw.* 65, 442). — Kleine, weisse, luftbeständige, wie es scheint, würfliche Krystalle. GAY-LUSSAC.

Berechnung.		
KO	47,2	22,14
JO ⁵	166,	77,86
KO,JO ⁵	213,2	100,00

[51] Schmilzt und schäumt bei dunkler Glühhitze auf, und verwandelt sich unter Entwicklung von 22,59 Proc. Sauerstoffgas in ruhig schmelzendes Iodkalium, 77,41 Proc. betragend. GAY-LUSSAC. Treibt

man nur einen Theil des Sauerstoffs aus, so hält der Rückstand blofs Iodkalium und Iodsaures Kali, kein überIodsaures. RAMMELSBERG. Nach HERNZOG (*N. Br. Arch.* 14, 90) entwickelt das Iodsaure Kali, in einer Glasröhre geblüht, außer Sauerstoffgas auch Ioddampf, und lässt einen alkalischen Rückstand. — Das Iodsaure Kali verpufft auf glühenden Kohlen mit purpurner Flamme. GAY-LUSSAC. — In Wasser gelöst wird es durch Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel und Bildung von viel Schwefelsäure zuerst in braunes hydriodiges, dann in farbloses Hydriod-Kali verwandelt. H. ROSE. Schweflige Säure färbt die Lösung ebenfalls zuerst braunroth und entfärbt sie dann wieder. REIMANN. Arsenige Säure reducirt aus der Lösung Iod. SIMON (*Repert.* 65, 209). — Concentrirte Salzsäure bildet mit dem Salze Wasser, Chlor und Dreifach-Chloriod-Chlorkalium ($\text{KO}_2\text{JO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$). FILHOL. — Die Lösung des Salzes in überschüssiger kochender Salpetersäure lässt beim Erkalten Iodsäure anschleifen, während Salpeter gelöst bleibt; wird sie jedoch zur Trockne abgedampft, so bleibt unter Zersetzung der Hälfte des erzeugten Salpeters ein Gemenge von 1 At. Salpeter und ein 1 At. zweifach-Iodsaurem Kali; und bei noch stärkerem Erhitzen wird alle Salpetersäure, in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zersetzt, ausgetrieben, so dass einfach-Iodsaures Kali bleibt. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 297). — Ist der Lösung dieses Salzes Iodkalium beigemischt, so fallen stärkere Säuren daraus Iod; Essigsäure gibt blofs eine braunrothe Färbung durch Bildung von hydriodigem Kali. REIMANN. — Löst sich in 13 Th. Wasser von 14°, GAY-LUSSAC; leichter in solchem, welches Iodkalium hält; GIRAUD, nicht in Weingeist.

b. *Zweifach.* — 1. Die wässrige Lösung von a, mit Salzsäure versetzt, gibt bei Weingeistzusatz einen Niederschlag von b. — 2. Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod unvollständig durch ätzen-des oder kohlen-saures Kali, wobei sich das Gemisch erhitzt: beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von b mit Chlorkalium (die Mutterlauge, mit Kali gesättigt, liefert noch a). Die Lösung der obigen Verbindung in viel Wasser, bei 25° an der Luft verdunstet, liefert das Salz b schön krystallisirt. — Wasserhelle, gerade rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, von saurem, zusammenziehendem Geschmacke, Lackmus röthend. — Entwickelt in der Hitze Sauerstoffgas und Ioddampf, und wird erst zu einfach-Iodsaurem Kali, dann zu Iodkalium. Verpufft auf glühenden Kohlen. Löst sich in 75 Th. Wasser von 15°; nicht in Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 22, 181, 43, 144; 45, 59).

[52]

Berechnung nach SERULLAS.

KO	47,2	12,44
2 JO ⁵	332	87,56
KO,2JO ⁵	379,2	100,00

Nach PENNY halten die Krystalle 1 At. Wasser.

c. *Dreifach.* — Entsteht beim Vermischen wässriger Iodsäure mit wenig Kali oder beim Versetzen des gelösten einfach- oder zweifach-Iodsauren Kali's mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Kieselfluss-Säure. — Man erhitzt wässriges einfach-Iodsaures Kali mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und lässt die Lösung bei 25° an der Luft verdunsten, wo das Salz

anschießt. Die Mutterlauge hält eine Verbindung von zweifach-schwefelsaurem Kali mit zweifach-iodsaurem Kali. s. u. — Große wasserhelle rhomboidale Krystalle, frei von Schwefelsäure, sich mit der Zeit rötlich färbend. Entwickelt, bis zum Schmelzen erhitzt, Sauerstoffgas nebst $\frac{2}{3}$ seines Iods und lässt Iodkalium. Löst sich bei 15° in 25 Th. Wasser; diese Lösung liefert beim Verdunsten zuerst Krystalle von zweifach-, dann von dreifach-saurem Salz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 117).

Berechnung nach SERULLAS.

KO	47,2	8,66
3JO ⁵	498	91,34
KO,3JO ⁵	545,2	100,00

E. Ueberiodsaures Kali. — a. Halb. — Man dampft die mit Kali versetzte Lösung von b zum Krystallisiren ab. — Kleine weiße Krystalle, wasserfrei, beim Erhitzen in 22,188 Proc. Sauerstoffgas und in 77,735 Proc. eines Gemisches von Kali und Iodkalium zerfallend; nicht schwerer, als b in Wasser löslich.

b. Einfach. — Man leitet durch eine mit ätzendem oder kohlen-saurem Kali versetzte Lösung des einfach-iodsauren Kali's Chlorgas. Das Salz fällt in kleinen weißen Krystallen nieder, beim Erhitzen in 27,134 Proc. Sauerstoffgas und 72,95 Proc. Iodkalium zerfallend, schwer in Wasser löslich, von den Eigenschaften des über-chlorsauren Kali's. MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 521).

Berechnung von a.			Berechnung von b.		
2KO	94,4	34,16	KO	47,2	20,59
JO ⁷	182	65,84	JO ⁷	182	79,41
2KO,JO ⁷	276,4	100,00	KO,JO ⁷	229,2	100,00

Kalium und Brom.

A. Brom-Kalium. — Das Kalium verbindet sich mit dem Brom unter heftiger Feuerentwicklung, Verpuffung und Zerschmetterung der Glasröhre. Erhitztes Kalium zersetzt das Hydrobromgas; Bromdampf treibt aus dem schmelzenden [53] Iodkalium das Iod aus. BALARD. — 1. Man sättigt wässriges Hydrobrom mit Kali und dampft ab. BALARD. — 2. Man zersetzt wässriges Brom Eisen durch kohlen-saures Kali im richtigen Verhältnisse, kocht, bis der Niederschlag braun geworden ist, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 54). — 3. Man trennt aus der bei der Bereitung (1) des Broms (4. A. 1, 700) erhaltenen Kaliflüssigkeit durch Krystallisiren das bromsaure Kali vom Bromkalium, und reinigt dieses vom anhängenden Bromkohlenstoff durch Glühen. — 4. Man löst in wässrigem Kali so lange Brom auf, bis einige Färbung eintritt, und dampft ab, glüht, löst in Wasser, sättigt die Flüssigkeit völlig mit Hydrobrom und dampft wieder ab. — 5. Man leitet durch diese Lösung des Broms in wässrigem Kali überschüssiges Hydrothion, um alles bromsaure Kali in hydrobromsaures zu verwandeln, verjagt das überschüssige Hydrothion durch Aufkochen, filtrirt vom Schwefel ab, neutralisirt das etwa überschüssige Hydrobrom durch Kali, oder das etwa überschüssige Kali durch Hydrobrom und dampft ab. LÖWIG. — Hält bis-

Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in stark glänzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln, BALARD, selten in Oktaedern, MARX (*Schw.* 49, 103 u. 249), in der Hitze verknisternd und ohne Zersetzung schmelzbar, von stechendem Geschmacke. BALARD. Spec. Gew. 2,415 KÄRSTEN.

	Berechnung.		BALARD.	LIEBIG.
K	39,2	33,33..	34,44	32,58
Br	78,4	66,66..	65,56	67,42
KBr	117,6	100,00	100,00	100,00

100 Th. Bromkalium liefern 160,3 Th. Bromsilber. LIEBIG.

Wird in der Glühhitze durch Chlor, nicht durch Iod zersetzt. Erzeugt mit wässriger unterchloriger Säure unter Entwicklung von Chlor und Brom bromsaures Kali und Chlorkalium. BALARD. Verwandelt sich beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali in bromsaures Kali. O. HENRY. — Löst sich unter Kälteerzeugung in Wasser, in heissem reichlicher, als in kaltem, so dass beim Erkalten der in der Hitze gesättigten Lösung Bromkalium anschießt. Löst sich wenig in Weingeist BALARD.

B. *Mehrfach-Brom-Kalium*, oder *hydrobromiges Kali*? — Die wässrige Lösung des Bromkaliums löst nach BALARD nicht mehr Brom auf, als reines Wasser; nach LÖWIG dagegen nimmt eine Lösung von 1 Th. Bromkalium in 6 Th. Wasser so viel Brom auf, wie sie bereits enthält, eine röthliche Flüssigkeit bildend, die sich bei gelindem Erwärmen unter Verlust des gelösten Broms entfärbt. Eine Lösung von 1 Th. Bromkalium in 1 Th. Wasser nimmt 2mal so viel Brom auf, als sie enthält, und unter einer solchen Wärmeentwicklung, dass das überschüssige Brom unter Aufbrausen entweicht, und bildet eine schwarzbranne dickliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser ohne Abscheidung von Brom mischt, aber dasselbe an der Luft oder beim Erhitzen verliert.

[54] C. *Unterbromigsaures Kali*? — Concentrirte Kalilauge nimmt Brom unter starker Wärmeentwicklung auf und bildet, so lange das Kali noch vorwaltet, eine blassgelbe, dem Chlorkalk ähnlich riechende, Lackmus und Indig entfärbende Flüssigkeit, welche nur sehr wenig bromsaures Kali anschleifen lässt, und aus welcher die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure Brom entwickeln, und Ammoniak Stickgas. Sobald ein Ueberschuss von Brom hinzugefügt ist, setzt die Flüssigkeit viel bromsaures Kali ab, und zeigt, nachdem das darin enthaltene freie Brom an der Luft verdunstet ist, keine entfärbende Wirkung mehr. Auch Licht, Wärme, und zum Theil selbst das Verdunsten im Vacuum zerstören die Bleichkraft durch Bildung von bromsaurem Kali. Ohne Zweifel entsteht anfangs ein Gemisch von Bromkalium und unterbromigsaurem Kali, dann, bei überschüssigem Brom, entsteht Bromkalium und bromsaures Kali (4. A. I, 703). — Kohlensaures Kali verhält sich ebenso, es bildet mit unzulänglichem Brom eine bleichende Flüssigkeit, die zugleich zweifach-kohlensaures Kali hält; und mit überschüssigem Brom erzeugt es Bromkalium und bromsaures Kali. Das Brom treibt aus zweifach-kohlensaurem Kali die Kohlensäure aus. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 165). — Trägt man das Brom vorsichtig unter Umrühren in die kaltgehaltene Kalilauge, so dass diese kalt und überschüssig bleibt, so erhält man kein bromsaures Kali, sondern eine citrongelbe bleichende Flüssigkeit, nicht nach Brom riechend, beim Kochen kein Brom entwickelnd, sich den Chlorkalken ähnlich verhaltend. FRITZSCH (*J. pr. Chem.* 24, 291). — Auch LÖWIG erhielt mit wässrigem kohlensauren Kali und Brom eine gelbliche, Pflanzenfarben zerstörende, Papier zerfressende, dem Chlorkali ähnlich riechende Flüssigkeit, die beim Kochen Kohlensäure entwickelte, dann beim Erkalten bromsaures Kali absetzte und damit die Bleichkraft verlor.

D. *Bromsaures Kali*. — Man sättigt mässig concentrirtes Kali (oder in der Hitze auch kohlensaures Kali) mit Brom oder Chlorbrom. Das meiste bromsaure Kali krystallisirt sogleich, das übrige

beim Abdampfen und Erkalten, während das Brom- oder Chlor-Kalium größtentheils gelöst bleibt. BALARD. Reinigung durch Umkrystallisiren. — Krystallisirt beim Erkalten der heißen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in matten Blättchen, BALARD; bei sehr langsamem Abkühlen der warmen Lösung in 4- und 6-seitigen Tafeln und in Würfeln mit abgerundeten Ecken. LÖWIG. Es schieft immer in Gestalten des regulären Systems an. FRITZSCHE.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
KO	47,2	28,50	28,765
BrO ⁵	118,4	71,50	71,235
KO, BrO ⁵	165,6	100,00	100,000

Es zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas und 70,01 Proc. Bromkalium. BALARD. Vor dieser Zersetzung zeigen die Krystalle meistens ein eigenthümliches heftiges Verknistern, wohl von seinem Zerfallen in ein Gemenge von überbromsaurem und bromigsaurem Kali herrührend. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 24, 255.) ($2(\text{KO}, \text{BrO}^5) = \text{KO}, \text{BrO}^5 + \text{KO}, \text{BrO}^5$). — Bloß die Krystalle, welche man durch freiwilliges Verdunsten aus einer völlig neutralen, oder mit etwas Essigsäure versetzten Lösung erhält, zeigen dieses Verknistern; überschüssiges Kali in der Lösung veranlaßt die [55] Bildung nicht verknisternder Krystalle. Die Krystalle, im Glasrohr erhitzt, verlieren zwischen 100 bis 150° wenig Wasser unter schwachem Verknistern, aber bei ungefähr 350° zerspringen sie dann mit lebhaftem Geräusch zu Pulver. Der, zum Theil aus Wasser bestehende, Gewichtsverlust des bei 107° getrockneten Salzes beträgt nach dem Verknistern bloß 1,35 Procent. Das verknisterte Pulver erscheint unter dem Mikroskop in formlosen vielfach zerklüfteten undurchsichtigen Bruchstücken; es löst sich in Wasser unter Entwicklung feiner Bläschen von Sauerstoffgas, welche sich auch zeigen, wenn man es zuvor durch Befeuchten mit Weingeist von der anhängenden Luft befreit hat, und bis zur beendigten Lösung fort dauern. Das sich entwickelnde Sauerstoffgas beträgt wenig; es wird zum Theil wieder von der Flüssigkeit absorbiert, so dass man unter dem Mikroskop, wenn die Gasentwicklung schwächer wird, einige Blasen wieder verschwinden sieht. In heißem Wasser ist die Gasentwicklung reichlicher. Bei der Annahme, dass das bromsaure Kali bei diesem Verknistern in ein Gemenge von überbromsaurem und bromigsaurem Kali zerfällt, ist weiter zu vermuthen, dass das überbromsaure Kali durch das Wasser in bromsaures Kali und Sauerstoffgas zersetzt wird, und dass das sich zugleich lösende bromigsaure Kali wieder einen Theil des Sauerstoffgases verschluckt, und zu bromsaurem Kali wird; das übrige bromigsaure Kali nimmt dann den hierzu fehlenden Sauerstoff noch aus der Luft auf. Die durch rasches Abkühlen der heißen Lösung oder die durch Verdunsten einer mit Kali übersetzten Lösung erhaltenen Krystalle verknistern nur wenig und erst bei einer höhern Temperatur, nahe beim Schmelzpunkt des Salzes zu einem Pulver, welches beim Lösen in Wasser nur wenig Gas entwickelt. FRITZSCHE. — Das Salz, allmählig erhitzt, fängt mit eintretender Sauerstoffgasentwicklung an einer Stelle an, ein dunkles Glühen zu zeigen, welches sich unter rascher Gasentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt, worauf halbgeschmolzenes Bromkalium bleibt. RAMMELSBERG. — Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen, und, mit Schwefel gemengt, heftig durch den Stoss, BALARD, so wie durch den elektrischen Funken, LÖWIG. — Es zerfällt mit Vitriolöl unter heftigem Knistern [was auf die anfängliche Gegenwart eines dem Chloroxyd ähnlichen Gases hindeuten möchte] in Bromdampf, Sauerstoffgas und schwefelsaures Kali; sein Gemenge mit Schwefel, Harz u. s. w. entzündet sich mit Vitriolöl. LÖWIG. — Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt es in Bromdampf, Sauerstoffgas und salpeter-

saures Kali. PENNY (*J. pr. Chem.* 23, 298). — Aus der mit Schwefelsäure versetzten heißen wässrigen Lösung des Salzes schießt zuerst unverändertes einfach-bromsaures Kali an (kein zweifach), dann zweifachschwefelsaures Kali. RAMMELSBURG. — Die kalte wässrige Lösung liefert mit Hydrothion: Schwefelmilch, Schwefelsäure und Hydrobrom. H. ROSE. — Durch die Lösung geleitetes Chlor bewirkt geringe Zersetzung, indem es unter gelber Färbung ein wenig Brom abscheidet. RAMMELSBURG. — Das Salz löst sich bei 15° in 15,2 Th. Wasser, RAMMELSBURG, reichlicher in heißem Wasser, sehr wenig in Weingeist, BALARD. vgl. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 80; 55, 88).

[56]

Kalium und Chlor.

A. Chlor-Kalium. — *Digestivsalz, wieder hergestelltes, regeneriertes Kochsalz, Sal digestivum Sylvii, Sal febrifugum Sylvii.* — Kalium entzündet sich im Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, und verbrennt mit rother Flamme und mit lebhafterer Feuerentwicklung, als im Sauerstoffgas, zu Chlorkalium. H. DAVY. — Chlorgas, über glühendes Kali oder Iodkalium geleitet, bildet Chlorkalium unter Ausscheidung des Sauerstoffs oder des Iods. — Salzsaures Gas bildet mit Kalium bei gelindem Erwärmen mit lebhaft rothem Lichte Chlorkalium, unter Abscheidung eines halben Maafses Wasserstoffgas. — Kalihydrat zeigt, mit concentrirter Salzsäure betröpfelt, im Dunkeln ein schwaches Leuchten. HEINICH. — Kalium entzieht dem Chlormagnium und vielen andern Erd- und schweren Metallen das Chlor. — Man erhält das Chlorkalium gelegentlich bei Bereitung des chloresäuren Kali's, der Seife, des Glases, des wässrigen kohlen-sauren Ammoniaks, des kohlen-sauren Natrons und der Weinsäure, und bei der Reinigung des Salpeters.

Weiß, in, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, selten, z. B. aus der Pottaschenauflösung, in Oktaedern krystallisirend. Spec. Gew. 1,836 KIRWAN, 1,9153 KARSTEN, 1,945 KOPP. Luftbeständig. Verknistert in der Hitze; schmilzt in dunkler Glühhitze, verflüchtigt sich bei höherer unzersetzt. Es verdampft etwas leichter, als Chlornatrium, im bedeckten Tiegel lässt es sich ohne Verlust im Fluss erhalten, im offenen verdampft es allmählig in der sich erneuernden Luft. H. ROSE (*Pogg.* 31, 132). vgl. (4. A. I, 235). Schmeckt wie Kochsalz.

		Berechnung.		URK.				
		K	39,2	52,6	53			
		Cl	35,4	47,4	47			
		KCl	74,6	100,0	100			
	BERZELIUS.	KIRWAN.	H. DAVY.	WENZEL.	CURAU-DAU.	DALTON.	V. ROSE.	BERTHOLLET.
KO	63,257	64	64,4	64,74	65,17	65,6	66,03	66,66
MuO ²	36,743	36	35,6	35,26	34,83	34,4	33,97	33,34
KO.MuO ²	100,000	100	100,0	100,00	100,00	100	100,00	100,00

MuO² bedeutet: hypothetisch trockne Salzsäure, deren Atomgewicht = 27, 4. (4. A. I, 770).

Schwefel, mit schmelzendem Chlorkalium zusammengebracht, erzeugt etwas Schwefelkalium. A. VOGEL (*Schw.* 21, 71). Wasserhaltige Schwefel-, Wein- und Salpeter-Säure bilden ein Kalisalz unter Abscheidung von Salzsäure. — Das Chlorkalium löst sich in Wasser

unter viel stärkerer Kälteerzeugung als das Kochsalz, unter geringerer als der Salmiak. 1 Th. löst sich bei $17,5^{\circ}$ in 3,008 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1635 spec. Gew. KARSTEN; es löst sich bei $11,8^{\circ}$ in 2,89, bei $13,8^{\circ}$ in 2,87 und bei $15,6^{\circ}$ in 2,85 Th. Wasser. KOPP. 100 Wasser von 0° [57] lösen 29,23 Chlorkalium auf, und für jeden Grad über 0 noch 0,2738 weiter. GAY-LUSSAC. Aus der Lösung, in der man *salzsaures Kali* annehmen kann, krystallisirt beim Abdampfen wieder Chlorkalium. Löst sich wenig in Weingeist.

B. Unterchlorigsaurcs Kali. — a. *Reines.* — Die wässrige unterchlorige Säure verbindet sich mit Kalilauge unter Wärmeentwicklung. Man fügt zu Kalilauge unter guter Abkühlung allmählig die wässrige Säure, so dass das Kali noch ein wenig vorwaltet. — Erhitzung oder Ueberschuss der Säure würde ein Zerfallen der Verbindung in Chlorkalium und chlorsaures Kali bewirken. BALARD. — Bis jetzt nur in wässriger Gestalt bekannt, zeigt die (4. A. I, 726 bis 729) beschriebenen Verhältnisse.

b. *Chlor-Kali.* Eine wässrige Lösung von 1 At. unterchlorigsaurcm Kali und 1 At. Chlorkalium. *Eau de Javelle.* — 1. Man leitet Chlor durch wässriges ätzendes oder kohlen-saures Kali unter beständiger Abkühlung und nicht ganz bis zur Sättigung sämtlichen Kali's. Das kohlen-saure Kali verwandelt sich anfangs durch Verlust von Kali in zweifach-saures, welches aus gesättigten Lösungen anschiesst, aber durch mehr Chlor unter Kohlensäureentwicklung ebenfalls in Chlorkali verwandelt wird. Erhitzt sich die Flüssigkeit, oder kommt auf 1 At. Kali mehr als 1 At. Chlor, so zersetzt sich das unterchlorigsaurc Kali, und die bleichende Wirkung geht, wenigstens zum Theil, verloren. — 2. Man fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlen-saures Kali und decanthirt. — Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, organische Farben und Gerüche kräftig zerstörend, Papier unter Erhitzung zerfressend, beim Kochen Sauerstoffgas entwickelnd, Ammoniak unter Stickgasentwicklung zersetzend, Metalle oxydierend u. s. w. vgl. (4. A. I, 725 bis 729). — Leitet man Chlorgas, aus 10 Th. Kochsalz, 8 Braunstein, 14 Vitriölöl und 10 Wasser entwickelt, zu 24 Th. gepulvertem trocknen kohlen-sauren Kali, mit 1 Th. Wasser befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung im festen Zustande, mit zweifach-kohlen-saurem Kali gemengt. PH. MAYER u. SCHINDLER (*Repert.* 31, 1).

C. Chlorigsaurcs Kali. — Man sättigt kaustisches Kali mit chloriger Säure. Die Säure nimmt sich einige Zeit, sich mit dem Alkali zu verbinden, so dass die Verbindung erst nach einigen Stunden fertig ist. Schüttelt man das Gemenge, so verschwindet zwar die Farbe der Säure, fügt man aber einige Tropfen einer Lösung von essig-saurem Blei hinzu, so bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher einen Ueberschuss von Bleioxyd enthält und sich schnell (in der Flüssigkeit) in Chlorblei und braunes Bleisuperoxyd umsetzt. Wenn aber das Bleisalz zugesetzt wird, nachdem die Säure und das Alkali eine Stunde lang gemischt waren, so wird chlorigsaurcs Bleioxyd in gelben Schuppen niedergeschlagen, welche unverändert bleiben. — Wenn die Säure im Ueberschuss zugesetzt wird, nimmt die Säure eine tiefrothe Farbe an und es entsteht ein zweifach chlorigsaurcs Salz, was jedoch nicht im festen Zustande erhalten werden kann, da die überschüssige Säure beim Verdunsten entweicht. Um sicher zu sein, dass das Kali vollständig gesättigt ist, muss man so lange Säure zusetzen, bis die Flüssigkeit anfängt, eine rothe Farbe anzunehmen; sie muss dann möglichst schnell im Wasserbade zur Trockne verdampft werden. Der Rückstand ist neutrales chlorigsaurcs Kali KO, ClO^3 . Wenn die Flüssigkeit langsam im Vacuum oder in einem Exsiccator einedampft wird, so verwandelt sich das Salz in ein Gemenge von Chlorkalium

und chlorsaurem Kali. $3(\text{KO}, \text{ClO}^3) = \text{KCl} + 2\text{KO}, \text{ClO}^3$. Das trockne Salz ist farblos und lässt sich unverändert in verschlossenen Gefäßen aufbewahren. Der Luft ausgesetzt, zerfließt es und erleidet allmählig eine Zersetzung. In trockner Luft verträgt es eine Temperatur von 160° ohne sich zu verändern, aber bei größerer Hitze erleidet es eine noch unbekannte Umwandlung, indem es eine gelbe Farbe annimmt. (MILLON, *Ann. Pharm.* 46, 306. BERZELIUS, *Lehrb.* 3, 145.) W.]

D. *Unterchlorsaures Kali*. — Man sättigt Kalilauge nicht vollständig mit Chloroxydgas und verdunstet die Flüssigkeit im Vacuum. — Feine Blättchen, dem chlorsauren Kali ähnlich, aber mit einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser unter heftigem Brausen Chloroxyd entwickelnd. Absorbirt kohlenensaures Gas und wird dadurch zersetzt. Zerfließt nur in feuchter Luft. MARTENS. vgl. (4. A. I, 732). — Nach MILLON gibt Chloroxyd mit Kali ein Gemenge von chlorsaurem Kali (KO, ClO^3) und von *chlorigsaurem Kali* (KO, ClO^2).

E. *Chlorsaures Kali*. — *Hyperoxygenirt saßsaures Kali*. — 1. Man sättigt die Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 3 Th. Wasser vollständig mit Chlorgas, welches mittelst einer Schenkelröhre eingeleitet wird, stellt sie dann einige Tage hin oder erwärmt sie einige Zeit nicht ganz bis zum [58] Siedpunkt, um alles unterchlorigsaure Kali zu zersetzen. Beim Erkalten, am besten in der Frostkälte, krystallisirt das meiste chlorsaure Kali heraus. (*Schema* 33 u. 34: $6\text{KO} + 6\text{Cl} = 5\text{KCl} + \text{KO}, \text{ClO}^3$; oder: $6\text{KO} + 6\text{Cl} + 5\text{HO} = 5(\text{KO}, \text{HCl}) + \text{KO}, \text{ClO}^3$). Beim Erhitzen der Flüssigkeit entwickelt sich ein wenig Sauerstoffgas, jedoch höchstens 2 bis 3 Procent. GAY-LUSSAC. Es ist längeres Kochen nöthig, wodurch man an chlorsaurem Kali verliert. GRAHAM. 1 Th. Kalihydrat sei in 2, 4 oder 16 Th. Wasser gelöst, so erhält man beim Sättigen mit Chlor und Abdampfen unter Sauerstoffgasentwicklung 1 At. chlorsaures Kali auf ungefähr 18 At. Chlorkallium. MORIN (*Ann. Chim. Phys.* 37, 154). Die Flüssigkeit färbt sich oft durch mit dem Chlor übergerissenes Mangan, welches übermangansaures Kali bildet, röthlich. Die Mutterlauge, abgedampft und erkältet, liefert noch etwas chlorsaures Kali, immer mehr mit Chlorkalium verunreinigt, und davon durch wiederholtes Lösen in heißem Wasser und Erkalten zu befreien, sofern das chlorsaure Kali in heißem Wasser viel löslicher, das Chlorkalium nicht viel löslicher ist, als in kaltem. MACKENZIE'S Behauptung, dass mehr chlorsaures Kali erhalten werde, wenn man mit Sauerstoffgas oder Luft gemengtes Chlorgas in die Kalilösung leitet, sofern zugleich Sauerstoff verschluckt werde, scheint ungegründet (4. A. I, 726). — 2. Man sättigt eine Lösung von 1 Th. einfach-kohlenensaurem Kali in 2 bis 3 Th. Wasser mit Chlorgas, und verfährt, wie bei 1. Die erste Hälfte des Chlors wird mit Leichtigkeit verschluckt unter gleichzeitiger Bildung von zweifach-kohlensaurem Kali, welches zum Theil anschleift und die Zuleitungsröhre verstopfen kann. Hierauf erfolgt die Absorption schwierig, und mit dem sich von jetzt an entwickelnden kohlensauren Gase verflüchtigt sich Chlor und unterchlorige Säure. Daher ist Aetzkali vorzuziehen. GUTHRIE (*Sill. am. J.* 21, 94) brauchte, um 1 Th. chlorsaures Kali zu erhalten, 10 Th. Vitriolöl (nebst Kochsalz und Brauestein) bei Weise 1) und 17 Th. bei Weise 2). — Die im kohlensauren Kali häufig enthaltene Kieselerde wird durch das Chlor gefällt und mengt sich den Krystallen des chlorsauren Kali's bei. — Auch hier röthet sich oft die Flüssigkeit durch übermangansaures Kali. — 3. Man leitet Chlorgas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von 1 At. (69,2 Th.) kohlensaurem Kali und 1 At. trockenem Kalkhydrat (28 Th. gebrannten Kalk haltend). Die Absorption erfolgt rasch unter einer über 100° steigenden Erhitzung, und Verdampfung des Wassers. Man erhitzt die ge-

sättigte Masse, um alles etwa vorhandene unterchlorigsaure Kali zu zersetzen, zieht sie mit Wasser aus, filtrirt und lässt krystallisiren. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 518; auch *Ann. Pharm.* 41, 306). Aller Kalk bleibt als kohlen-saurer auf dem Filter. Das neutrale, nicht bleichende Filtrat hält blofs Chlorkalium und chlorsaures Kali. GRAHAM. — 4. Man sättigt ein Gemenge von 1 At. (74,6 Th.) Chlorkalium und 6 At. (168 Th.) gebranntem Kalk, mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, mit Chlor, und scheidet aus der Masse, welche blofs chlorsaures Kali und Chlorcalcium hält, ersteres durch Krystallisiren. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 307). $\text{KCl} + 6\text{CaO} + 6\text{Cl} = \text{KOCIO}^5 + 6\text{CaCl}$. — 5. Man dampft 10 Th. käuflichen Chlorkalk, mit Wasser zu einem Brei gemacht, zur Trockne ab, wodurch er in ein nicht mehr bleichendes Gemisch von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium verwandelt wird, löst in Wasser, filtrirt, versetzt die durch Abdampfen concentrirte [59] Lösung mit 1 Th. Chlorkalium und erkältet. Das anschliessende, ungefähr 0,83 Th. betragende, chlorsaure Kali wird durch Umkrystallisiren von Chlorcalcium gereinigt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 225). Es werden hierbei $\frac{5}{6}$ des Kalk's erspart; aber durch die starke Sauerstoffgas-entwicklung beim Abdampfen des Chlorkalks geht viel chlorsaures Salz (nach MARTENS $\frac{2}{3}$) verloren. — VÉR (*J. Pharm.* 19, 270) mischt den wässrigen Chlorkalk, ohne ihn zuvor zu erhitzen, mit Chlorkalium, kocht rasch ein, wobei sich allerdings auch oft viel Sauerstoffgas entwickelt, und lässt krystallisiren. [Sättigung der Flüssigkeit mit Chlor vor dem Kochen möchte dienlich sein.] — 6. Man fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlen-saures (oder schwefelsaures) Kali, sättigt das Filtrat mit Chlorgas, dampft ab und erkältet. GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 14, 951).

Die Krystalle werden durch Auflösen in heissem Wasser und Filtriren von Kieselerde und Manganoxyd, und durch Umkrystallisiren, welches so lange fortgesetzt wird, bis sie nicht mehr Silberlösung trüben, vom Chlorkalium und Chlorcalcium befreit.

Wasserhelle glasglänzende Krystalle, weicher, als Steinsalz. Xsystem 2 u. 1gliedrig. (*Fig.* 110); leicht spaltbar nach u und u'. $1:u$ oder $u^1 = 105^\circ 30'$; $u:u^1 = 104^\circ$; $1:f = 106^\circ 45'$; $1:a = 129^\circ 45'$. BROOKE (*Ann. Phil.* 21, 451). Spaltbar nach u, u' und i; $1:u$ oder $u^1 = 106^\circ$; $u:u^1 = 104^\circ$ (ungefähr); Zwillingskrystalle mit einwärtsgehenden Winkeln durch Vereinigung zweier Krystalle mit ihren i-Flächen; vor doppelter Strahlenbrechung. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 103). Die Säulen sind bei raschem Krystallisiren sehr kurz, tafelförmig, bei langsamem lang. Das Salz gibt, im Dunkeln gerieben, Funken. Schmilzt bei gelinder Wärme ohne Zersetzung. Luftbeständig. Schmeckt kühlend, herb und salpeterähnlich.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.	CHEDEVIX.
KO	47,2	38,5	38,4917	39,2
CIO ⁵	75,4	61,5	61,5083	58,3
Wasser				2,5
KO,CIO ⁵	122,6	100,0	100,0000	100,0

Entwickelt über 356° , aber noch unter der Glühhitze unter lebhaftem Aufschäumen Sauerstoffgas, und zerfällt bei gesteigerter Hitze völlig in Sauerstoffgas, nach STADION 38,5, nach BERZELIUS 39,15, nach PELOUZE 39,16, nach MARIGNAC (*Ann. Pharm.* 44, 13) 39,161 Proc. betragend, und in Chlorkalium. Dem Sauerstoffgas ist eine Spur Chlorgas und dem Chlorkalium eine Spur Kali beigemengt. MARIGNAC. Wird

aber die Hitze, bei der das Sauerstoffgas sich zu entwickeln beginnt, nicht weiter verstärkt, so hört die Masse nach einiger Zeit zu kochen auf, wird teigig und ist ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium zu gleichen Atomen. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 323; auch *Pogg.* 22, 301). $2\text{KO}, \text{ClO}^3 = \text{KO}, \text{ClO}^7 + \text{KCl} + 4\text{O}$; vielleicht zerfallen 2 At. chlórsäures Kali durch die erste Einwirkung der Hitze in 1 At. überchlorsäures Kali und 1 At. chlorigsäures Kali $= \text{KO}, \text{ClO}^3$, und dieses wird unter Entwicklung von 4 At. O zu KCl. Aus 100 Th. chlorsäurem Kali lassen sich auf diese Weise 45 Th. überchlorsäures Kali gewinnen. SERULLAS. — Soll das im Rückstande bleibende überchlorsäure Kali völlig in Sauerstoffgas und Chlorkalium [60] zersetzt werden, so ist entweder stärkere Hitze nöthig, oder das Hinzufügen von gepulvertem Braunstein; dieser bewirkt, ohne selbst Sauerstoff zu verlieren, schon bei schwacher Hitze lebhaftes Sauerstoffgasentwicklung aus der Salzmasse, und zwar unter einer Wärmeentwicklung, welche dieselbe zum schwachen Glühen bringt. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 236). Kupferoxyd wirkt wie Braunstein; Kieselerde ist ohne Wirkung. MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 220). — Das chlorsäure Kali verpufft mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Phosphoroxyd, Schwefel, verschiedenen Metallen und Schwefelmetallen, besonders lebhaft, oft schon durch den Schlag, und veranlasst bei größeren Massen gefährliche Explosionen. Im Vacuum entzündet sich das Gemenge des Salzes mit Arsen oder Schwefelantimon nicht durch den glühenden Eisendrath; die Entzündung erfolgt beim Hinzulassen von Stickgas bei erstem Gemenge, wenn das Barometer nur um 2 Zoll gefallen ist, bei letzterem erst nach reichlichem Zutritt von Stickgas; aber alle brennbare Gemenge der Art entzündeten sich bei geringerem Luftdruck in Stickgas als in Luft. HARNBERG (*J. pr. Chem.* 26, 253). — Schmelzendes chlorsäures Kali verwandelt Bleioxyd in Hyperoxyd und ein Gemenge von Kalihydrat und Braunstein in mangansaures Kali. — Das Salz wird durch Vitriolöl unter heftigem Knistern, und oft mit Blitzen in Chloroxyd, zweifach-schwefelsäures Kali und in überchlorsäures Kali zersetzt; dem Salze beigemengte brennbare Körper, wie Schwefel, Schwefelmetall, Arsen, Harz, Campher, Gummi, Zucker, werden durch das sich entwickelnde Chloroxyd entzündet. Ein Gemenge des Salzes mit Schwefel, Schwefelantimon oder Arsen entzündet sich im Vacuum nicht beim Hinzufügen von Vitriolöl, sondern zeigt nur Aufbrausen, und im Dunkeln Lichtfunken. HARNBERG. — Das Salz, mit Iod destillirt, lässt Chloriod übergehen, während Chlorkalium, chlorsäures Kali und Iodsaures Kali zurückbleiben. WÖHLER. — Die kochende Lösung des Salzes nimmt das erste Atom Iod ohne Färbung auf, das weiter zugefügte Iod mit erst gelber, dann brauner Farbe; hierbei wird das chlorsäure Kali in Iodsaures Kali und in Chloriod von verschiedenem Iodgehalt zersetzt. $\text{KO}, \text{ClO}^5 + 1\text{J} + x\text{J} = \text{KO}, \text{JO}^5 + \text{JxCl}$. Bei wenig Iod scheint Fünffach-Chloriod zu entstehen, denn die Flüssigkeit entwickelt beim Kochen Chlor, und hält jetzt Dreifach-Chloriod, mit kohlen-säurem Kali einen Niederschlag von Iod liefernd. Beim Abdampfen der Flüssigkeit entweicht das Chloriod, während reines Iodsaures Kali zurückbleibt. MILLON (*J. Pharm.* 27, 102; auch *J. pr. Chem.* 23, 253). — Die wässrige Lösung des chlorsäuren Kali's, mit Iodsäure abgedampft, liefert, je nach der Menge derselben, Krystalle von einfach- oder doppelt-Iodsaurem Kali, während die Mutterlauge chlorsäures Kali nebst freier Chlorsäure hält. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 281). — Ueberschüssige concentrirte Salpetersäure, mit dem Salze bis zum Kochen erhitzt, entwickelt unter Bildung von salpetersäurem und überchlorsäurem Kali Chlorgas und Sauerstoffgas, kein Chloroxyd.

$(4(\text{K}\text{O}, \text{Cl}\text{O}_5) + 3\text{N}\text{O}_5 = 3(\text{K}\text{O}, \text{N}\text{O}_5) + \text{K}\text{O}, \text{Cl}\text{O}_7 + 3\text{Cl} + 13\text{O})$. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 296), MILLOX. Zur Zersetzung von 3 Th. chlorsaurem Kali sind 100 Th. Salpetersäure von [61] 1,327 spec. Gew. nöthig. Hinzugefügter Platinschwamm (der dabei nicht angegriffen wird) beschleunigt sehr die Zersetzung, vielleicht, weil er eine raschere Verdampfung des Wassers bewirkt und dadurch die Säure concentrirt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt das chlorsaure Kali selbst beim Kochen nicht, concentrirte, wenn sie frei von Untersalpetersäure ist, nicht in der Kälte, aber bei einigem Gehalt an dieser färbt sie sich mit dem Salze durch Aufnahme von Chloroxyd gelb, und könnte bei der Destillation Verpuffung veranlassen. Mit Untersalpetersäure beladene, rauchende, Salpetersäure erzeugt ebenfalls, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, Chloroxyd, Salpeter und überchlorsaures Kali. Eine Auflösung des chlorsauren Kali's in Salpetersäure wirkt auf mehrere Stoffe, wie Schwefel und Selen, rasch und ohne Aufschäumen oxydirend. MILLOX (*J. Pharm.* 29, 184). — Hydrothion zersetzt nicht die wässrige Lösung des chlorsauren Kali's. — Das chlorsaure Kali löst sich in Wasser unter ziemlich starker Erkältung. 1 Th. löst sich bei 0° in 30, bei 15° in 16,7, bei 35° in 8,33, bei 49° in 5,26, bei 104° in 1,67 Th. Wasser, GAY-LUSSAC; und bei 16° in 120 Th. Weingeist von 83 Procent. WITTSTEIN.

Mischung für die *Schwefelhölzer*, die durch Vitriolöl entzündet werden: 60 Th. chlorsaures Kali, 14 Schwefel, 14 Benzoeharz, wenig Tragantschleim und Zinnober; oder: 30 Th. chlorsaures Kali, 10 Schwefel, 8 Zucker, 5 arabisch Gummi und wenig Zinnober; der Schwefel lässt sich bloß in feuchtem Zustande ohne Gefahr zumengen (eine todbringende Explosion dieses Gemenges s. in *Repert.* 3, 119). — Mischung für *Zündpulver* oder *Percussionspulver*, auf die Zündpfanne: 54 Th. chlorsaures Kali, 21 Salpeter, 18 Schwefel, 7 Hexenmehl; oder: 100 Th. chlorsaures Kali, 55 Salpeter, 33 Schwefel, 17 gesiebtes Faulbaumholz und 17 Hexenmehl; oder: 20 Th. Jagdpulver, durch Wasser vom Salpeter befreit, dann mit 11 chlorsaurem Kali und Wasser zu dünnem Brei gemengt. — Aus diesem Salze mit Kohle und Schwefel bereitetes Schlefpulver wirkt zu heftig und entzündet sich zu leicht. vgl. AUBERT, PELLISIER u. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 42, 6).

F. *Ueberchlorsaures Kali*. — Entsteht aus chlorsaurem Kali im elektrischen Strom; bei der theilweisen Zersetzung desselben durch Hitze und bei der Zersetzung durch Schwefel- oder Salpetersäure. — 1. Man bringt wässriges chlorsaures Kali in den Kreis der Volta'schen Säule; am + Pol schießt überchlorsaures Kali an. STADION. — 2. Man erhitzt chlorsaures Kali gelinde im Porcellantiegel, bis die geschmolzene Masse bei derselben Temperatur kein Sauerstoffgas mehr entwickeln will und dicklich wird, und bis eine, mit dem Platindrath herausgenommene Probe nach dem Pulvern concentrirte Salzsäure bloß noch schwach gelb färbt, ein Beweis, daß fast alles chlorsaure Kali zerstört ist. Die erkaltete Masse, in heißem Wasser gelöst, läßt beim Erkalten das meiste überchlorsaure Kali anschleifen, durch Umkrystallisiren zu reinigen, während das Chlorkalium und unzersetzt gebliebene chlorsaure Kali gelöst bleibt. Wollte man erhitzen, bis die gepulverte Probe conc. Salzsäure gar nicht mehr gelb färbt, also ganz frei von chlorsaurem Kali ist, so kann auch überchlorsaures Kali zerstört werden. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 325; auch *Pogg.* 22, 301). MILLOX behauptet, dass auf diese Weise 50 bis 53 Procent überchlorsaures Salz erhalten werden, während die Theorie 56 Procent verlangt, nach der Annahme, dass 2 At. chlorsaures Salz in 1 At. überchlorsaures und 1 At. chlorigsaures Salz zersetzt werden. $2(\text{K}\text{O}, \text{Cl}\text{O}_5) = \text{K}\text{O}, \text{Cl}\text{O}_7 + \text{K}\text{O}, \text{Cl}\text{O}_3$. W.1 — 3. Man fügt zu 2 Th. Vitriolöl [62] in einer Schale nach und

nach 1 Th. gepulvertes chlorsaures Kali, erwärmt den gelben Brei noch 24 Stunden gelinde im Wasserbade, bis er entfärbt ist und den Geruch nach Chloroxyd verloren hat, verdünnt ihn nach dem Erkalten mit kaltem Wasser, sammelt das, $\frac{9}{32}$ des angewandten chlorsauren Kali's betragende, überchlorsaure Kali auf den Filter, und reinigt es von zweifach-schwefelsaurem Kali durch Umkrystallisiren. STADION. — MITSCHERLICH (*Pogg.* 25, 298) trägt in 1 Th. erwärmtes Vitriolöl allmählig 1 Th. chlorsaures Kali. PENNY empfiehlt Erhitzen des chlorsauren Kali's mit concentrirter Salpetersäure (II, 56), wobei jedoch 4 At. chlorsaures Kali blofs 1 At. überchlorsaures liefern.

Wasserhelle gerade rhombische Säulen; Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 53 u. 54, letztere noch mit P-Fläche. $u : u' = 103^\circ 55\frac{1}{4}'$; $1 : 1' (\text{bei Fig. 54}) = 101^\circ 19\frac{1}{3}'$. Die Säule bald nach den u - bald nach den 1 -Flächen verlängert. Die Krystalle halten blofs etwas Verknisterungswasser. MITSCHERLICH. Vollkommen neutral; schmeckt schwach, dem Chlorkalium ähnlich. STADION (*Gibb.* 52, 213).

	Berechnung.		STADION.
KO	47,2	34,05	34,31
ClO ⁷	91,4	65,95	65,69
KO, ClO ⁷	138,6	100,00	100,00

Zersetzt sich über 400° in Sauerstoffgas und Chlorkalium. Das Sauerstoffgas beträgt nach MITSCHERLICH 45,83, nach STADION 45,92, nach MARIIGNAC 46,187, nach SERULLAS 46,21 Procent. — Verpufft schwach auf glühenden Kohlen. Lässt, mit Vitriolöl bis zu 137° erhitzt, die Ueberchlorsäure fahren. — Löst sich in 65 Th. Wasser von 15° , in weniger heissem, durchaus nicht in Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 297; auch *Pogg.* 22, 292). Die Ueberchlorsäure fällt nicht nur aus den Lösungen der löslicheren Kalisalze, sondern auch aus denen des Kalialauns und Weinstein's überchlorsaures Kali. SERULLAS. [Hiernach möchte das überchlorsaure Kali noch mehr als 65 Th. kalten Wassers zur Auflösung bedürfen.]

G. *Schwefelsaures Chlorkalium.* — Gepulvertes Chlorkalium in einem mit Eis umgebenen Gefässe absorbiert die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure ohne alle Gasentwicklung, und bildet eine durchscheinende harte Masse, die bei Wasserezusatz mit Heftigkeit salzsaures Gas entwickelt und die beim Erhitzen für sich unter Schmelzung Chlor- und schwefligsaures Gas zu gleichen Maassen entwickelt und sich in fast chlorfreies schwefelsaures Kali verwandelt. H. ROSE (*Pogg.* 28, 120).

H. *Chloriod-Chlorkalium. Chlorotodite de Potassium.* — Bildet sich 1. beim Mischen von wässrigem Dreifach-Chloriod mit Chlorkalium oder mit Salzsäure und dann mit so viel Kali oder kohlensaurem Kali, dass die Flüssigkeit noch sauer ist; — 2. beim Versetzen von wässrigem Chlorkalium mit [63] Iod und Durchleiten von Chlorgas; — 3. beim Sättigen einer gesättigten Lösung von Iodkalium mit Chlorgas ($KJ + 4Cl = KCl, JCl_3$); — 4. bei der Zersetzung des Iodsauren Kali's durch concentrirte Salzsäure ($KO, JO_5 + 6HCl = KCl, JCl_3 + 2Cl + 6HO$); — 5. beim Auflösen von Iodkalium und chlorsaurem Kali in heisser Salzsäure ($3KJ + 2(KO, ClO_5) + 12HCl = 3(KCl, JCl_3) + 2KCl + 12HO$; bei zu grossem Ueberschuss von Salzsäure schieft die Verbindung beim Erkalten der Lösung nicht an); — 6. beim Auflösen von Iod und chlorsaurem Kali in gelinde erwärmter Salzsäure ($KO, ClO_5 + J + 6HCl = KCl, JCl_3 + 3Cl + 6HO$); — 7. beim Durchleiten von

Chlor durch Kalilauge, in welcher so viel Iod vertheilt ist, dass kein freies Chlorkalium entsteht. [Hierbei bildet sich wohl zugleich etwas chloresaures Kali, oder die Verbindung von Chlorkalium mit zweifach-iodsaurem Kali.] — Alle diese Gemische geben beim Erkalten Krystalle der Verbindung. — 1. Man mischt die warme Lösung von Chlorkalium mit wässrigem Dreifach-Chloriod. — 2. Man löst 1 Th. iodsaures Kali in einem Kolben, damit kein Chloriod verdunste, bei 40 bis 50° in 8 Th. Salzsäure von 22° Bm., und lässt, sobald die Lösung erfolgt ist, die Flüssigkeit langsam erkalten. — 3. Man leitet durch die erwärmte Lösung von 1 Th. Iodkalium in 2 Th. Wasser, der einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, Chlorgas bis zur Sättigung. Beim Erkalten gesteht die Lösung durch die gebildeten Krystalle. Wenn die Lösung kalt wäre, so würde sich die Röhre, welche das Chlor zuleitet, durch die Krystalle verstopfen; hielte das Iodkalium freies oder kohlen-saures Kali, so könnte zugleich die Verbindung von Chlorkalium mit zweifach-iodsaurem Kali von *SERULLAS*, s. u., niederfallen. — Man trocknet die gebildeten Krystalle nach schnellem Abgießen der Mutterlauge sogleich zwischen Fließpapier, und hebt sie in gut verschlossenen Flaschen auf. Bei längerem Stehen unter der Mutterlauge verwandeln sie sich in Krystalle von iodsaurem Kali.

Goldgelbe, glänzende, lange Säulen, wie es scheint, schief rhombisch. Riecht unerträglich nach Chloriod, schmeckt ätzend und zerfrisst die Haut fast so stark, wie freies Chloriod.

Berechnung nach *FILHOL*.

Oder:

KCl	74,6	24,31	K	39,2	12,78
JCl ³	232,2	75,69	J	126	41,07
			4 Cl	141,6	46,15
KCl, JCl ⁵	306,8	100,00		306,8	100,00

Die Krystalle sind wasserfrei.

Lässt beim Erhitzen 24,22 Proc. Chlorkalium, während die ersten Theile des Dreifach-Chloriods unzersetzt, die letzten als Chlor, Einfach-Chloriod und Iod entweichen. Ist das Salz nicht trocken, sondern hält es noch salzsäurehaltige Mutterlauge, so wird durch diese das Chloriod fester zurückgehalten, und entwickelt sich nur in Gestalt von Chlor, Einfach-Chloriod und Iod. — Es löst sich sehr leicht in Wasser, und zerfällt in der [64] Lösung schnell in Chlorkalium und iodsaures Kali. [Es müssen hierbei noch andere Producte entstehen.] An der Luft verliert das Salz unter Gewichtsabnahme schnell seine schöne gelbe Farbe und wird in 24 Stunden undurchsichtig. — Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung Iod; salzsaurer Baryt trübt sie bald und fällt dann iodsauren Baryt; salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung, wenn es concentrirt und mit Salpetersäure übersättigt ist, Chlorsilber und Iodsilber, wenn es verdünnt ist, zugleich iodsaures Silberoxyd. Aether entzieht den Krystallen das Chloriod, und damit Farbe und Geruch. *FILHOL* (*J. Pharm.* 25, 433 u. 506).

Kalium und Fluor.

A. *Fluorkalium*. — Flusssäure bildet mit Kalium unter lebhafter Erhitzung und Wasserstoffgasentwicklung Fluorkalium. Kalium

zersetzt Fluorboron, Fluorsilicium und andere Fluormetalle. — Man versetzt wässrige Flusssäure in Gefäßen von Silber oder Platin mit ätzendem oder kohlensaurem Kali, GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 2, 18), so dass die Säure noch ein wenig vorwaltet, dampft die Lösung ab und glüht den Rückstand zum Verjagen der überschüssigen Säure. BERZELIUS. — Krystallisiert aus der wässrigen Lösung beim Abdampfen unter $+40^{\circ}$ in farblosen, oft säulenförmig verlängerten, oft mit quadratisch trichterförmig vertieften Flächen versehenen Würfeln. Schmilzt unter der Glühhitze. Schmeckt scharf salzig und reagiert alkalisch. — Entwickelt mit Vitriolöl schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen Flusssäure. — Ist durch Chlor zersetzbar. — Zerfließt schnell an der Luft. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 10).

Das Fluorkalium löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung macht das Glas matt. Sie hält entweder Fluorkalium, oder flusssaures Kali, oder, neben freiem Kali, flusssaures Fluorkalium (zweifach-flusssaures Kali), wofür ihre alkalische Reaction sprechen würde. vgl. H. ROSE (*Pogg.* 55, 537). Dampft man die wässrige Lösung bei gelinder Wärme so weit ab, bis sie auf den Boden der Platinschale Krystalle absetzt, und gießt sie von diesen ab, so gesteht sie beim Erkalten zu einer aus langen Strahlen bestehenden Krystallmasse; dieselbe wird auch aus der concentrirten wässrigen Lösung des Fluorkaliums durch starken Weingeist gefällt. Diese Krystalle halten 39,44 Proc. Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 55, 554). Sie sind also entweder 4fach-gewässertes Fluorkalium oder 3fach-gewässertes flusssaures Kali.

Das Fluorkalium ist mit Kieselerde zusammenschmelzbar zu einer, während des Schmelzens glasartigen, nach dem Erstarren milch-weißen Masse; es löst sich nicht in Weingeist. BERZELIUS.

[65] Berechnung.			Gewässerte Krystalle.		
K	39,2	67,70	KF	57,9	61,66
F	15,7	32,30	4 HO	36	38,34
KF	57,9	100,00	KF, 4HO	93,9	100,00

B. *Flusssaures Fluorkalium.* — Man versetzt Flusssäure mit Fluorkalium oder einer unzureichenden Menge von Kali, und dampft in einer Platinschale ab. Bei freiwilligem Verdunsten bilden sich rechtwinklig 4seitige Tafeln mit abgestumpften Seitenkanten; bei tieferem Gefäße und noch langsamerem Verdampfen Würfel; bei rascherem Abdampfen bildet sich ein fester durchscheinender Körper, der aus breiten, sich durchkreuzenden Blättern besteht. — Schmilzt in der Hitze, und verwandelt sich bei anfangendem Glühen unter Entwicklung von Flusssäure in 74,9 Proc. Fluorkalium. Liefert, mit der 6fachen Menge Bleioxyd geglüht, 11,6 Proc. Wasser. — Leicht in reinem Wasser löslich zu wässrigem flusssaurem Fluorkalium oder zweifach-flusssaurem Kali, schwierig in solchem, welches freie Flusssäure enthält. BERZELIUS.

Berechnung.			BERZELIUS.
KF	57,9	74,61	74,9
HF	19,7	25,39	25,1
KF, HF	77,6	100,00	100,0

C. Fluorboron - Fluorkalium. — 1. Beim Zusammenbringen der 4fach - flusssauren Boraxsäure mit irgend einem, in Wasser gelösten, Kalisalz entsteht ein gallertartiger Niederschlag, welcher selbst darin, dass er bei einem gewissen Ueberschuss der Säure in der Flüssigkeit ein schwaches Farbenspiel zeigt, dem sich nieder-schlagenden Fluor-Siliciumkalium gleicht. — 2. 100,2 Th. (1 At.) zweifach-kohlensaures Kali, mit 61,8 Th. (1 At.) krystallisirter Boraxsäure in überschüssiger wässriger Flusssäure gelöst und abgedampft, liefert bis auf die letzte Spur nichts als Fluorboron-Fluorkalium. Dieses ist also das rechte Verhältniss; wendet man mehr Boraxsäure an, so bleibt diese in der Mutterlauge. — Die nach 1) erhaltene, auf dem Filter gesammelte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Masse, noch feucht gedrückt, knirscht gleich Haarpuder. Nach dem Trocknen stellt sie ein weißes feines Pulver dar; aus der Auflösung in heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen glänzenden Krystallen, frei von Wasser, welche 6seitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen zu sein scheinen. Die Verbindung schmeckt schwach, etwas bitter, nicht sauer, und röthet nicht Lackmus; sie schmilzt kurz vor dem Glühen.

Berechnung nach BERZELIUS.

K	39,2	31,41
B	10,8	8,65
4 F	74,8	59,94

Oder:

KF	57,9	46,39
BF ³	66,9	53,61

KF, BF ³	124,8	100,00	124,8	100,00
---------------------	-------	--------	-------	--------

[66] Entwickelt, der Glühhitze nahe, unter Aufkochen, Fluorborongas, welches sich, wenn die Verbindung nicht völlig wasserfrei gewesen war, zu kleinen Tropfen von wässriger Flussboraxsäure verdichtet; jedoch nur bei anhaltender starker Hitze wird die Verbindung völlig in verflüchtigtes Fluorboron und zurückbleibendes Fluorkalium zersetzt. War die Zersetzung unvollständig, so bleibt das unzersetzte Fluorboron-Fluorkalium beim Auflösen des Fluorkaliums in Wasser zurück. Vitriolöl zersetzt die Verbindung langsam und nur in der Wärme; es wird zuerst Fluorborongas, dann concentrirte wässrige flusssaure Boraxsäure und Flusssäure entwickelt, und es bleibt schwefelsaures Kali, 37,417 Proc. Kali entsprechend. Die Verbindung wird durch keine Salzbasis, wie Ammoniak, Kali oder Natron, zersetzt; auch nicht merklich durch Erhitzen mit Salmiak, mit welchem sich jedoch, wenn die Verbindung etwas Fluorsiliciumkalium enthält, flusssaures Kieselerdeammoniak verflüchtigt. — 1 Th. Fluorboron-Fluorkalium löst sich in 70,4 kaltem, in weniger heissem Wasser. Wässriges Ammoniak, wässriges reines und kohlensaures Kali und Natron lösen die Verbindung nicht reichlicher auf, als Wasser, und lassen sie beim Erkalten unverändert anschliessen. Enthält sie Fluorsiliciumkalium beigemischt, so wird dieses durch das Ammoniak zersetzt, und die reinere Verbindung schleift an. Auch in kochendem Weingeist ein wenig löslich, beim Erkalten wieder herauskrystallisirend. BERZELIUS (Pogg. 2, 118).

Kalium und Stickstoff.

A. Stickstoff-Kalium. — Durch Glühen des Amidkaliums bei abgehaltener Luft. — Grünschwartz, unschmelzbar. GAY-LUSSAC u.

THÉNARD. Nach stärkerem Glühen schwarz, viel weniger als Reifsblei glänzend, undurchsichtig, sehr spröde, von grauem Pulver, schmilzt nicht in der Rothglühhitze, leitet die Elektrizität. H. DAVY. — Zerfällt bei heftigem Glühen in Kalium und Stickgas. Entzündet sich gewöhnlich an der Luft und brennt mit dunkelrother Flamme; entwickelt beim Verbrennen in Sauerstoffgas, oder beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Stickgas. Liefert mit Wasser unter heftigem Aufbrausen Kali und Ammoniak nebst einer Spur Wasserstoffgas ($K^3N + 3H_2O = 3KO + NH_3$). Verbindet sich in der Hitze mit Phosphor oder Schwefel zu sehr entzündlichen Gemischen, welche mit Wasser außer Ammoniak Phosphorwasserstoffgas oder Hydrothiongas entwickeln. H. DAVY.

Berechnung.

3 K	117,6	89,36
N	14	10,64
K ³ N		100,00

B. *Amid-Kalium*. — *Olivengarbene Substanz des Kaliums*. — Von GAY-LUSSAC u. THÉNARD entdeckt. — Kalium, in Ammoniakgas [67] gelinde erhitzt, färbt sich unter Schmelzung und lebhaftem Aufbrausen blau, dann grün, dann olivengrün. Man hört jetzt sogleich mit dem Erhitzen auf. Kalium, welches mit Wasser 1 Maafs Wasserstoffgas entwickelt, macht beinahe 2 Maafs Ammoniakgas verschwinden, in höherer Temperatur weniger, als in niedrigerer, und scheidet dabei immer 1 Maafs Wasserstoffgas ab. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Undeutlich krystallisirte, grünlichbraune, nicht metallglänzende Masse, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, nur in den dünnsten Theilen mit brauner Farbe durchscheinend; sinkt in Sassafrasöl schnell nieder; schmilzt etwas über 100°. Leitet nicht die Elektrizität. H. DAVY.

Berechnung.

K	39,2	71,02
2 H	2	3,62
N	14	25,36
KAd		100,00

Zersetzungen. 1. Das Amid-Kalium entwickelt unter der Glühhitze unter Aufkochen fast blofs Ammoniakgas und bleibt grün; hierauf bei dunkler Glühhitze, neben immer mehr abnehmendem unzersetzen Ammoniakgas, auch zersetztes, d. h. Wasserstoffgas und Stickgas in dem Maafsverhältnisse von 3 : 1, und wird grünschwartz und unschmelzbar (zu Stickstoff-Kalium); sämmtliches entwickelte Gas, als Ammoniakgas berechnet, beträgt nicht ganz $\frac{2}{3}$ von dem, welches bei der Bildung des Amid-Kaliums verschwunden war. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. ($3(K,NH_2) = K^3N + 2NH_3$). — 2. Mit leicht schmelzbaren Metallen erhitzt, entwickelt es Stickgas und Ammoniakgas und nur wenig Wasserstoffgas, es bleibt eine Kaliumlegirung, und etwas von der schwarzen Materie (Stickstoff-Kalium). GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 3. In Sauerstoffgas geschmolzen, verbrennt es unter glänzendem Funkenwerfen und unter Abscheidung von Stickgas zu Kalihydrat; auch in der Luft verbrennt es in der Glühhitze lebhaft.

GAY-LUSSAC u. THÉNARD, H. DAVY. — 4. Mit Wasser erhitzt es sich, oft bis zur Entzündung, wird zu Kalihydrat, und entwickelt, wofern man überschüssiges Wasser vermeidet, gerade soviel Ammoniakgas, als das Kalium zerstört hatte, und nur in dem Falle Wasserstoffgas, wenn freies Kalium zugegen war. An der Luft zerfällt es ebenfalls in Ammoniak und Kalihydrat. Wässrige Säuren und Weingeist wirken wie Wasser. Steinöl wirkt nicht zersetzend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 337). H. DAVY (*Phil. Transact.* 1809, 40 u. 430).

C. *Salpetrigsaures Kali.* — 1. Man glüht längere Zeit Salpeter, löst die Masse in Wasser auf, und lässt zuerst das unzersetzt gebliebene salpetersaure Kali herauskrystallisiren, worauf bei weiterem Abdampfen und Erkalten das [68] salpetrigsaure anschiefst. In der Mutterlauge glaubte DRIMAN (*Scher. J.* 7, 273) Stickoxyd-Kali annehmen zu müssen, weil die durch Abdampfen derselben erhaltene undeutlich krystallische Salzmasse mit Säuren Stickoxydgas entwickelte; doch kann dies auch noch salpetrigsaures Kali gewesen sein; aus demselben Grunde hält HESS (*Pogg.* 12, 257) das salpetrigsaure Kali für Stickoxyd-Kali; vgl. jedoch (4. A. I, 795 oben).

— 2. Man leitet den Dampf der Untersalpetersäure, durch Erhitzen der rauchenden Salpetersäure entwickelt, oder die durch Erhitzen von Stärkmehl mit Salpetersäure entwickelten Dämpfe in Kalilauge.

Hierbei entsteht zugleich salpetersaures Kali. FRITZSCHE (*Pogg.* 49, 134). — 3. Man fällt salpetrigsaures Bleioxyd durch kohlenaures Kali, BERZELIUS, oder zersetzt salpetrigsaures Silberoxyd durch Chlorkalium (4. A. I, 794). — Weisses, krystallisches, nicht alkalisch reagirendes, zerfließliches Salz.

D. *Salpetersaures Kali.* — *Salpeter, prismatischer Salpeter, Kalisalpeter, Nitrum.* — Findet sich an vielen Orten auf der Oberfläche der Erde, wo organische Stoffe verwest sind, besonders in heißen Klimaten, wie in Indien, Südamerika, Spanien. — Wegen seiner *Bildung* s. (4. A. I, 801); Kalihydrat leuchtet im Dunkeln beim Betröpfeln mit Salpetersäure. HEINRICH.

Darstellung. 1. Die salpeterreiche Erde gewisser Gegenden Ostindiens wird ausgelaugt und die Lauge zum Krystallisiren abgedampft. — 2. Stickstoffhaltige organische Stoffe beider Reiche werden, nachdem sie an einem dunkeln Orte, in Berührung mit weniger Luft, zu verwesen angefangen hatten, mit Substanzen, welche Kali, Kalk oder Bittererde im kohlenauren Zustande enthalten, gemengt, zu Mauern, den *Salpeterwänden*, oder zu abgestumpften Pyramiden, den *Salpeterbergen*, aufgehäuft, und mit Mistjauche, Harn u. s. w. angefeuchtet der Luft ausgesetzt. Durch Auslaugen dieser *Salpetererde* nach Monaten und Jahren erhält man die rohe Salpeterlauge, welche außer salpetersaurem Kali auch salpetersauren Kalk und Bittererde, Chlorkalium, Chlornatrium, organische Materie u. s. w. hält. Aus dieser wird nach hinreichendem Abdampfen der grösste Theil des Kalkes und der Bittererde durch kohlenaures Kali gefällt (zur Fällung des Kalks dient auch schwefelsaures Kali). Man kocht die decanthirte Flüssigkeit bedeutend ein, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums und Chlornatriums anschiefst, die man mechanisch entfernt. Die eingekochte Flüssigkeit liefert beim Erkalten in den Krystallisirgefäßen *rohen Salpeter*, der durch nochmaliges Auflösen im heissem Wasser und Krystallisiren in *geläuterten Salpeter* verwandelt wird. Dieser wird im Kleinen durch nochmalige Krystalli-

sation gereinigt. Auch dieser *gereinigte Salpeter* hält noch Chlormetalle. Um ihn hiervon zu befreien, dient entweder wiederholtes Krystallisiren nach der (4. A. I, 15) beschriebenen Weise; — oder nach GROTE (*N. Br. Arch.* 15, 192) Abdampfen des mit $\frac{1}{16}$ Salpetersäure und wenig Wasser angefeuchteten gepulverten Salpeters in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren bis zur *völligen* [69] Trockne, und Wiederholung der Arbeit mit weniger Säure, wenn sich noch Chlorgehalt zeigen sollte; — oder Fällung durch salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, Filtriren und Füllen des überschüssig angewandten Metallsalzes durch Hydrothion.

Der Salpeter ist dimorph; a. gewöhnlich ist sein Xsystem 2 u. 2gliedrig (*Fig.* 54, 55, 56 u. a. Gestalten). $u:u$ nach hinten = 119° ; $u:u' = 61^\circ$; u oder $u':t = 120\frac{1}{2}^\circ$. Spec. Gew. 1,933 WATTSON, 2,058 KOPP, 2,1006 KARSTEN. Große Krystalle springen beim Erwärmen in der Hand. — b. Selten krystallisirt der Salpeter in den stumpfen Rhomboedern (*Fig.* 141) des salpetersauren Natrons (4. A. I, 96). Beide Arten von Krystallen sind wasserfrei. — Der Salpeter schmilzt unter der Rothglühhitze, ohne etwas zu verlieren, und gesteht bei dem Erkalten unter Zusammenziehung zu einer weissen, undurchsichtigen, faserigen Masse, *Nitrum tabulatum*, *mineralischer Krystall*. — In dünner Schicht auf Glas geschmolzen, gesteht er beim Erkalten in durchsichtigen Massen, aus wenigen Krystallindividuen bestehend, welche, unter dem Mikroskop beobachtet, beim Berühren mit einer Nadel (oder auch nach einigen Minuten von selbst) eine vom Berührungspuncte aus sich durch das Gemenge fortpflanzende Veränderung erleiden. TALBOT (*Phil. Mag. J.* 12, 145). [Wohl Uebergang aus dem rhomboedrischen in das 2 u. 2gliedrige System.] — Luftbeständig. Schmeckt scharf, bitterlich, kühlend.

	Berechnung.		THOMSON. WOLLASTON. LONGCHAMP. WENZEL.			
KO	47,2	46,64	45,66	46,668	46,703	48
NO ⁵	54	53,36	54,34	53,332	53,297	52
KO,NO ⁵	101,2	100,00	100,00	100,000	100,000	100

	BÉRAUD. CURAUDAU. BERTHOLL. DALTON. THÉNARD. RICHTER. LAUGIER.					
KO	48,64	49,76	50,1	52,5	53	53,4
NO ⁵	51,36	50,24	49,9	47,5	47	46,6
	100,00	100,00	100,0	100,0	100	100,0

Er entwickelt in der Glühhitze Sauerstoffgas; anfangs ziemlich rein, später mit immer mehr Stickgas verunreinigt, wobei er sich erst in salpetrigsaures, dann in reines Kali und Kaliumhyperoxyd verwandelt. Irdene und gläserne Gefäße werden hierbei zerfressen, weil das Kali die Kieselerde löst; die meisten metallischen durch Oxydation und Bildung von Metalloxyd-Kali; Silber und Gold widerstehen besser, als Platin. — Verpufft in der Hitze mit Kohle und andern brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor (mit diesem nach BRUGNATELLI schon durch den Schlag mit einem warmen Hammer), Eisen, Zink; — oxydirt selbst Silber, Gold und Platin. vgl. (4. A. I, 812, unten).

Auf diesen Zersetzungen beruhen folgende Anwendungen des Salpeters:

1. Zur Bereitung von Sauerstoffgas.
2. *Schießpulver* (6 Th. Salpeter, 1 Schwefel und 1 Kohle, oder, genauer, 101,2 Th. [1 At.] Salpeter, 16 Th. [1 At.] Schwefel und 18 Th. [3 At.] Kohle), welches sich bei höherer Temperatur, unter lebhafter Feuerentwicklung und Explosion, in Stickgas und kohlenensaures Gas, welche durch die Glühhitze eine bedeutende Elasticität erlangen, und in Einfach-Schwefelkalium zersetzt, welches ebenfalls Dampfgestalt annimmt ($KO,NO^5 + S + 3C = KS + N + 3CO^2$); überschüssige Kohle [70] bleibt dem Schwefelkalium beigemengt; dieses kann bei Luftzutritt zum Theil zu schwefelsaurem Kali verbrennen.

3. *Schnelpulver* oder BAUME's *Schnellflufs* (3 Th. Salpeter, 1 Schwefel, 1 Sigespäne), welches beim Entzünden in einer damit gefüllten Wallnusschale unter solcher Feuerentwicklung verbrennt, dass eine kleine darin befindliche Silber- oder Kupfer-Münze augenblicklich geschmolzen wird.

4. *Knallpulver* (3 Th. Salpeter, 2 Pottasche, 1 Schwefel). Sehr trocken, feingemengt und langsam erhitzt. Explodirt mit furchtbarem Knalle und unter Zerschmetterung starker Gefäße. Die Verpuffung erfolgt nach M. МЫКН (*J. pr. Chem.* 2, 110) bei 164° , sobald aller Schwefel geschmolzen ist, ohne dass eine Entwicklung von kohlensaurem Gas vorausginge; die Wirkung beruht nach ihm auf der plötzlichen Entwicklung von Stickgas und kohlensaurem Gas, während sich schwefelsaures Kali bildet, und es sind 3 At. (303,6 Th.) Salpeter, 2 At. (98,4 Th.) kohlensaures Kali und 5 At. (80 Th.) Schwefel nöthig. $3(\text{K}, \text{NO}_2) + 2(\text{K}, \text{CO}_2) + 5\text{S} = 5(\text{K}, \text{SO}_3) + 3\text{N} + 2\text{CO}_2$.

5. *Streichhölzer*. 9 Th. Phosphor, 14 Th. Salpeter, 16 Th. feingepulverter Braunstein oder Mennige, 16 Th. arabisch Gummi; das genauere Verfahren s. bei BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 37, 113). Andere Gemenge dieser Art halten auch Schwefel, chloresaures Kali, salpetersaures Bleioxyd, Bleihyperoxyd u. s. w.

Der Salpeter löst sich in Wasser unter starker Kälteerzeugung. 1 Th. löst sich bei 0° in 13,32, bei 18° in 3,45, bei 45° in 1,34 und bei 97° in 0,424 Th. Wasser, GAY-LUSSAC; er löst sich bei 18° in 3,4 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1601 spec. Gew., KARSTEN; er löst sich bei 18° in 3,62 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,151 spec. Gew., LONGCHAMP; er löst sich in 4 Th. Wasser von 16° , in $\frac{1}{4}$ Th. kochendem und in 100 Th. Weingeist. RIFFAULT. Gegenwart von salpetersaurem Kalk oder von Kochsalz in Wasser macht den Salpeter in gröfserer Menge darin löslich. LEMERY, VAUQUELIN, LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 9, 5).

Gepulverter Salpeter absorbiert in der Kälte die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure reichlich und verwandelt sich in eine zuerst schmierige, dann erhärtende Masse. Diese entwickelt beim Erhitzen, so wie auch bei längerem Aufbewahren salpetrige Dämpfe. H. ROSE (*Pogg.* 38, 122).

E. BORON-Stickstoff-Kalium? — Durch 1stündiges Weissglühen von 7 Th. (2 At.) verglaster Boraxsäure mit 20 Th. (3 At.) trockenem Cyankallium im verschlossenen Kohlentiegel erhält man eine weisse, poröse, spröde, unschmelzbare Masse, in Wasser und wässrigen Säuren und Alkalien selbst beim Kochen nicht löslich, in der Glühhitze weder durch Chlorgas, noch durch Kallium und andere Metalle zersetzbar, aber beim Erhitzen mit Wasserdampf oder Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelnd, und mit schmelzendem chlor- oder salpeter-saurem Kali verpuffend. $2\text{BO}_3 + 3\text{K}, \text{NC}^2 = \text{K}_3\text{N}_3\text{B}_2 + 6\text{CO}$. BALMAIN (*Phil. Mag.* J. 21, 270). [Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemenge von wasserfreiem Blutlaugensalz und Borax glüht; nach dem Auslaugen der löslichen Bestandtheile den Rückstand mit Salpeter schmelzt und zuletzt mit Wasser auswäscht. WÖHLER (*Berzelius, Lehrb.* 5. Aufl. 3, 113). L.]

F. *Schwefligsaures Stickoxyd-Kali*. — 1. Wässriges Kali absorbiert vollständig ein Gemenge von 2 Maafs Stickoxydgas und 1 M. schwefligsaurem Gas. — 2. Man leitet durch wässriges schwefligsaures Kali, welches mit Kali versetzt ist, im Woulfe'schen Apparat Stickoxydgas. — Farblose, [71] unregelmässig 6seitige Säulen, denen des Salpeters ähnlich; geruchlos, schwach bitter, neutral. — Bleibt bei 115° unverändert; zersetzt sich bei 130° in Stickoxydgas und schwefligsaures Kali. Alle Säuren, selbst die schwächsten, so wie Platinschwamm, Silberoxyd, salzsaurer Baryt, schwefelsaures Manganoxydul, Kupferoxyd oder Zinkoxyd und Bleizucker, zersetzen

das Kalisalz, jedoch langsamer als das Ammoniaksalz, in 20 Proc. Stickoxydulgas und 80 Proc. schwefelsaures Kali. — Es löst sich sehr leicht in Wasser, und zersetzt sich in der Lösung selbst beim Erhitzen nur wenig; löst sich nicht in Weingeist. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 60, 160).

Krystallsirt.		
KO	47,2	43,22
NO ²	30	27,47
SO ²	32	29,31
KO, NO ² , SO ²	109,2	100,00

G. *Pyrophosphorsaures Kali-Ammoniak*. — Man sättigt einfach pyrophosphorsaures Kali mit Ammoniak und verdunstet die Lösung über einem Gemisch von gebranntem Kalk und Salmiak. Weißes zerfließliches Salz. Seine Lösung reagirt alkalisch und entwickelt beim Kochen Ammoniak, indem es sich in einfach-pyrophosphorsaures Salz verwandelt. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen weißen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit reagirt sauer.

	Berechnung.	SCHWARZENBERG.	
2 KO	94,4	33,56	33,65
NH ³	17,0	6,04	6,61
2 PO ⁵	142,8	50,80	50,41
3 HO	27,0	9,60	9,33
2 KO, PO ⁵ + NH ³ O, HO, PO ⁵ + Aq.	281,2	100,00	100,00 W.

H. *Schwefelsaures Kali-Ammoniak*. — Schuppige, glänzende, bittere, luftbeständige Krystalle, welche im Feuer einfach-schwefelsaures Kali lassen. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 29).

Kalium und Kalium.

A. *Zweifach-schwefelsaures Kali mit zweifach-iodsaurem Kali*. $KO, 2SO^3 + KO, 2JO^5$. — Die Mutterlauge des dreifach-iodsauren Kali's (II, 48) liefert diese Verbindung bei weiterem Abdampfen in durchsichtigen Krystallen, welche 46,8 Proc. Iod halten, und beim Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Ioddampf 18,36 Proc. einfach-schwefelsaures Kali lassen. Ihre Lösung in Wasser, freiwillig verdunstend, lässt zweifach-iodsaures Kali anschiefen, während zweifach-schwefelsaures in der Mutterlauge bleibt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 117).

B. *Chlorkalium mit kohlensaurem Kali* zu gleichen Atomen über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt zu einer durchsichtigen dünnen Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer weißen Masse von blättrigem Gefüge erstarrend, beim Glühen mit Boraxsäure bloß Kohlensäure, kein Phosgen entwickelnd. DÖBBERNER (*Pogg.* 55, 240).

C. *Chlorkalium mit einfach-schwefelsaurem Kali* zu gleichen Atomen schmilzt sehr leicht zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine homogene, durchscheinende, bald strahlige, bald körnige Masse liefert. DÖBBERNER.

D. *Chlorkalium mit zweifach-iodsaurem Kali*. — 1. Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod nicht völlig mit ätzendem oder kohlensaurem Kali und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. SERULLAS. Vielleicht so: $(KO + 4JCl^3 + 10HO = KO, 2JO^5 + 2JCl + 10HCl)$. — Der Zusatz von Kali zum Chloriod bewirkt Fällung von Iod, welches sich jedoch so lange

wieder löst, als die Flüssigkeit noch sauer ist, und wofern man sie sauer lässt, krystallisirt [72] die reine Verbindung, der sich jedoch bei gröfserer Concentration der Lösung etwas Chloriod-Chlorkalium beigemengt; war der Lösung Salzsäure beigefügt, so schiefst blofs diese Verbindung an. FILHOL. — 2. Man erwärmt Salzsäure mit einfach-iodsaurem Kali. SERULLAS. ($2(\text{KO},\text{JO}^3) + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{KO},2\text{JO}^3 + \text{H}_2\text{O}$). — Die Salzsäure muss mit der 12fachen Wassermenge verdünnt sein, dann entwickelt sie kein Chlor und bildet kein Chloriod-Chlorkalium. FILHOL. — Beim Abdampfen einer Lösung von Chlorkalium und zweifach-iodsaurem Kali schiefst letzteres Salz für sich an; es muss freie Salzsäure vorhanden sein, wenn sich die Verbindung bilden soll. SERULLAS.

Wasserhelle glänzende Säulen und länglich 4seitige Tafeln mit abgestumpften Endkanten; Lackmus röthend.

Berechnung nach SERULLAS.

KCl	74,6	16,44
KO,2JO ³	379,2	83,56
KCl + KO,2JO ³	453,8	100,00

100 Th. Salz halten 54,2 Iod und 7,396 Chlor. SERULLAS.

Die Krystalle verwittern an der Luft. Das Salz lässt beim Glühen 66 Proc. Iodkalium, dem wenig Chlorkalium beigemischt ist. Es löst sich in 19 Th. Wasser von 15°. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 121). Da das Salz an kalten Weingeist das Chlorkalium abtritt, so ist es vielleicht blofs ein Gemenge. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 506).

Fernere Verbindungen des Kaliums.

Mit mehreren Metallen, wie mit Natrium, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Quecksilber und Platin. Diese Verbindungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils durch unmittelbares Zusammenbringen des Kaliums mit diesen Metallen oder ihren Oxyden, theils durch Glühen des mit Kohle gemengten kohlen-sauren Kali's (z. B. der Weinsteinkohle) mit den fein vertheilten Metallen. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 7, 32; auch *N. Tr.* 3, 1, 282); SERULLAS (*J. Pharm.* 6, 571; *J. Phys.* 91, 123; 93, 115). — Das Kalium in den meisten dieser Legirungen oxydirt sich schnell durch den Sauerstoff der Luft und des Wassers; mehrere zeigen dabei auf Quecksilber, welches mit einer dünnen Lage Wasser bedeckt ist, eine beständige drehende Bewegung, bis das Kalium oxydirt ist (I, 348).

[73]

ZWEITES CAPITEL.

N A T R I U M.

Natronmetall, Natronium, Sodium, Sodium.

Geschichte. Aus dem früher mit dem Kali verwechselten Natron, dessen Verschiedenheit 1736 DUHAMEL darthat, und MARGGRAF 1758 bestätigte, stellte H. DAVY 1807 zuerst das Metall dar.

Vorkommen. Als Chlornatrium im Steinsalz, im Meerwasser, in den Salzsöolen, vielen Mineralwassern und Quellwassern; selten als kohlen-saures, borax-saures und schwefelsaures Natron theils in Quellen, Seen u. s. w., theils in fester Gestalt; reichlich als salpetersaures Natron; ferner im Glauberit; im Gay-Lussit; im Kryolith; in Verbindung mit Kieselerde und andern Erden im Chabasit, Analcim, Natrolith, Thomsonit, Eudialit, Albit, Natron-Spodumen, Labrador, Nephelin, Hauyn, Sodalith, Brewit, Cancrinit und Achmit, in sehr kleiner Menge auch im Bol, Pechstein, Bimstein, Obsidian, Itinerit und Pinlit; auch finden sich Spuren von Natronsalzen in der Steinkohle, in allen Arten von Kalkstein und Dolomit, im Talk, Asbest, Smaragd, Braunstein, Rotheisenstein, Wasserblei und Graupfleglglanzerz, KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 220), A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 25, 230); — im Pflanzenreiche als schwefelsaures, hydriodsaures, salzsaures und pflanzensaures Natron vorzüglich in den See- und Strand-Gewächsen; — im Thierreiche als kohlen-saures, phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures und organischsaures Natron.

Darstellung. Wie die des Kaliums. 1. Durch Elektricität. Die Zersetzung des Natronhydrats erfolgt schwieriger, als die des Kalihydrats. H. DAVY. — 2. Aus Natronhydrat und Eisen in der Weißglühhitze. — Wegen der geringeren Flüchtigkeit des Natriums wenden GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherch.* 1, 97) bei ihrem Verfahren Natronhydrat an, dem ganz wenig Kalihydrat beigemischt ist, und entfernen das Kalium aus dem erhaltenen Metallgemisch, indem sie es in dünnen Platten in nicht ganz verschlossenen Flaschen unter Steinöl aufbewahren, wo sich das Kalium zuerst oxydirt. — 3. Aus kohlen-saurem Natron und Kohle in der Quecksilberflasche. Die Bereitung gelingt noch leichter als die des Kaliums. — Da schwefelsaures Natron, wenn es dem kohlen-sauren beigemischt ist, zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches die eiserne Flasche angreift, so ist reines kohlen-saures Natron nöthig, wie es durch Glühen von essigsaurem erhalten wird. Bei zu wenig Kohle schmilzt die Masse, spritzt ins Rohr und verstopft es. 1 $\mathcal{L}$ trocknes kohlen-saures Natron feingerieben, mit $\frac{1}{4}$ $\mathcal{L}$ feinem Kohlenpulver innig gemengt, dann noch mit $\frac{1}{2}$ $\mathcal{L}$ grobem Kohlenpulver, liefert $4\frac{1}{2}$ Unze Natrium neben sehr wenig schwarzer Masse, und verstopft das Rohr fast gar nicht. SCHÄDLER (*Ann. Pharm.* 20, 2). — Auch kann man 66 Unzen krystallisirtes kohlen-saures Natron mit 6 Unzen feinem Kohlenpulver unter fleißigem Umrühren im eisernen Kessel bis zur Trockne erhitzen, und der staubigen Masse 12 Unzen grobes Kohlenpulver zufügen. Gm.

Um die Natriumkugeln zu vereinigen, bindet sie SCHÄDLER in starke, nicht zu feine Leinwand, erhitzt sie im Steinöl bis zum Kochen desselben, und drückt das Natrium aus, welches dann zusammenfließt.

Eigenschaften. Silberweiß, stark glänzend. Spec. Gewicht 0,9348 H. DAVY, 0,97223 bei 15° GAY-LUSSAC u. THENARD. [74] Krystallisirt in Würfeln, SCHÄDLER; frisch durchschnittenen Natrium, in Terpenthinöl gebracht, zeigt auf der Schnittfläche krystallische Zeichnung, BÖTTGER. — Bei — 20° ziemlich hart; bei 0° sehr dehnbar; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz; bei 50° weich; bei 90° vollkommen flüssig. Verdampft nach H. DAVY, so wie nach GAY-LUSSAC u. THENARD schwieriger als Kalium, nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 29, 230) etwas leichter;

die Dämpfe sind farblos. — Leitet sehr gut die Elektrizität und Wärme. H. DAVY.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

A. Natriumsuboxyd.

Wird wie das Kaliumsuboxyd erhalten. — Dunkelgraue, H. DAVY; weißgraue, GAY-LUSSAC u. THENARD, nicht metallglänzende, brüchige Masse. — Brennbarer als Natrium. Das Wasser zersetzend.

B. Natron. NaO.

Natriumoxyd, Mineralalkali, mineralisches Laugensalz, Natrum, Soda, Soude, Natrum, Soda.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Natriums in trockner Luft, oder Sauerstoffgas bei sehr erhöhter Temperatur. H. DAVY. Das Natrium bedarf zum raschen Verbrennen einer viel stärkeren Erhitzung, als das Kalium, verbrennt aber alsdann wie dieses mit weißem Licht und Funkensprühen. H. DAVY. In ganz trockner Luft oxydirt es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. BONDERS (Pogg. 41, 296). — 2. In Wasser löst es sich bei abgehaltener Luft rasch als Natron unter lebhafter Entwicklung von Wärme und Wasserstoffgas. An der Luft oxydirt es sich allmählig durch Zersetzung eines Theils ihres Wassers und Aufnahme des andern zu Natronhydrat, welches das übrige Natrium als eine Rinde umgibt. Auf Wasser bei Luftzutritt geworfen, schwimmt es als eine silberglänzende, geschmolzene, immer mehr abnehmende Kugel unter beständigem, durch die Wasserstoffgasentwicklung veranlassten, Zischen hin und her, bis es sich als Natron gelöst hat. — Das Natrium scheint bei der Zersetzung des Wassers weniger Wärme zu entwickeln, oder zur Entzündung einer höheren Temperatur zu bedürfen, als das Kalium, und die abkühlende Wirkung der Wassermasse hindert die Steigerung der Temperatur bis zum Verbrennungspunkte. — Das Natrium entzündet sich nicht auf feuchtem Metall, schwierig auf feuchtem Glas, leicht auf feuchtem Papier oder Holz, noch leichter auf feuchter Kohle und auf dicker Gummilösung. H. DAVY, DUCATEL (Sill. amer. J. 25, 90), SERULLAS (Ann. Chim. Phys. 40, 329). Je weniger die Unterlage Wärme ableitet, desto leichter erfolgt die Entzündung. — Auf heißem Wasser sprüht das Natrium Funken, von losgerissenem, sich in der [75] Luft entzündenden Natrium herrührend. H. DAVY. Es entzündet sich auf Wasser über 40°, und brennt mit lebhafterer Flamme, als Kalium. BALCELLS (J. Chim. med. 3, 21). — Es entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur auf concentrirter phosphoriger, Phosphor-, schwefliger, Schwefel- (Vitriolöl für sich, oder mit höchstens der 6fachen Wassermenge), Fluss-, Untersalpeter-, Salpeter- und Arsen-Säure, wobei immer nur das Wasser zersetzt zu werden scheint; auf conc. Salz-, Klee- oder Essig-Säure entzündet es sich nicht. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Schlägt man auf die Natriumkugel, während sie sich geschmolzen auf dem Wasser umhertreibt, flach mit einer Spatel, so erfolgt Knall, Herausschleudern des Wassers und bisweilen Zerschmetterung der Schale, WAGNER; weil das durch den Schlag in feinen Kugeln durchs Wasser zerstreute Natrium viel Wasserstoffgas auf einmal entwickelt, COVERBE (J. Pharm. 19, 224). — 3. Das Natrium zersetzt, gleich dem Kalium, gewöhnlich aber erst bei etwas höherer Temperatur, und unter geringerer Feuerentwicklung: Kohlensäure und Kohlenoxyd, Boraxsäure, Phosphorsäure, Untersalpetersäure (nicht Salpetergas), arsenige, Arsen-, Chrom-, Molybdän-

und Scheel-Säure; ferner die Oxyde der schweren Metalle, namentlich: Chrom-, Mangan-, Kobalt-, Antimon-, Wismuth-, Zink-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Platin-Oxyd; nur beim Chrom und Mangan wurde das schwere Metall nicht deutlich reducirt; — endlich zersetzt es auch die kohlensauren, schwefelsauren, salpetersauren u. s. w. Salze, und desoxydirt dabei nicht blofs die Säure, sondern auch die Basis, wenn diese ein schweres Metalloxyd ist. GAY-LUSSAC u. THENARD.

Darstellung. Durch Verbrennen des Natriums bei hoher Temperatur; oder nach den beim Kali angezeigten Weisen.

Eigenschaften. Graue Masse, von muschligem Bruche; erst in starker Rothglühhitze schmelzend, nur schwierig verflüchtigbar; nicht die Elektrizität leitend. H. DAVY. Das durch Erhitzen von Natronhydrat mit Natrium erhaltene zeigt ungefähr 2,805 spec. Gew. KARSTEN. Wirkt gleich dem Kali auf Pflanzenfarben und organische Stoffe, ätzt jedoch etwas weniger heftig.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THENARD.	
	Na	O				
	23,2	8	74,36	74,3383	74,6	74,7
			25,64	25,6617	25,4	25,3
NaO	31,2	100,00	100,0000	100,0	100,0	

(NaO = 290,9 + 100 = 390,9. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Wie beim Kali.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. Natronhydrat. — *Natron-Aetzstein.* — Natron, mit wenig Wasser zusammengebracht, wird unter heftiger Erhitzung zu Hydrat. — **Bereitung.** Aehnlich wie bei Kali: 1. Aus kohlensaurem Natron und Kalk. Zu der kochenden Lösung von 3 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 15 Th. oder mehr Wasser fügt man allmählig den durch Löschen [76] von 1 Th. Kalk mit 3 Th. Wasser erhaltenen Brei, kocht einige Zeit und verfäht, wie beim Kali. Das Natron tritt seine Kohlensäure leichter an den Kalk ab, als das Kali. — Auch hier lässt sich die Reinigung durch Weingeist vornehmen. — 2. Man fällt schwefelsaures Natron durch Barytwasser. Uebrigens verfäht man, wie beim Kalihydrat. — Auch die Prüfung auf Reinheit ist dieselbe.

Weisse, undurchsichtige, spröde Masse, von faserigem Gefüge. Spec. Gewicht 2,00 DALTON. — Schmilzt unter der Rothglühhitze, verflüchtigt sich in dieser, doch schwieriger, als Kalihydrat. Natronhydrat an Platindrath färbt die Löhthrorflamme lebhaft gelb, auch wenn ihm viel Kalk beigemengt ist. Seine Lösung wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, schwefelsaure Alaunerde und Chlorplatin, und wofern sie nicht zu concentrirt ist, auch nicht durch Kohlenstiksäure und Weinsäure.

	Berechnung.		BÉRARD.	H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THENARD.		DARCY.
	NaO	HO					
	31,2	9	77,61	81,14	77,8	76,11 bis 73,85	72
			22,39	18,86	22,2	23,89 „ 26,15	28
NaO,HO	40,2	100,00	100,00	100,0	100,00 bis 100,00	100	

β. Krystallisirtes Natron. — Das Natron schiefst nur bei starker Kälte aus seiner wässrigen Auflösung in farblosen, 4seitigen, leicht schmelzbaren Tafeln an.

γ. Wässriges Natron. — *Liquides Natron, Natronlauge, Aetzlauge, Seifensiederlauge.* — Natron, Natronhydrat und Natronkrystalle zerfließen an der Luft, bis sie kohlensauer werden. Die beiden erstern lösen sich unter Erhitzung, die Krystalle unter Wärmeabsorption in Wasser auf. — Das wässrige Natron wird wie das wässrige Kali erhalten. — Farblose, ätzende Flüssigkeit. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung zeigt nach DALTON ein spec. Gew. von 1,500, siedet bei 130° und enthält 36,8 Procent Natron. 100 Th. Wasser lösen bei 18° 60,53 Hydrat oder 41,43 trocknes Natron; bei 32° 72,91 Hydrat oder 45,72 Natron; bei 55° 100 Hydrat oder 63,53 Natron; bei 70° 116,75 Hydrat oder 71,98 Natron, und bei 80° 127,02 Hydrat oder 78,3 Natron. OSANN.

Gehalt der Natronlauge an Natron bei 15°, nach TUNNERMANN (N. Tr. 18, 2, 11).

Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.
1,4255	30,220	1,3198	22,363	1,2392	15,110	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,2280	14,506	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,2178	13,901	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,2058	13,297	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,1948	12,692	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,1841	12,088	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,1734	11,484	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,1630	10,879	1,0414	3,022
1,3586	25,385	1,2708	18,132	1,1528	10,275	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,1428	9,670	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,1330	9,066	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,1233	8,462	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,1137	7,857	1,0040	0,302

RICHTER'S Tabelle (Stöchiometrie 3, 332); DALTON'S (Elemente 2, 315).

[77] **b. Mit den Säuren zu Natronsalzen.** Die Affinität des Natrons zu allen Säuren steht der des Kali's etwas nach. Die Natronsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind meistens feuerbeständig. An den Platindraht befestigt, färben sie die Löthrohrflamme stark gelb; Zusatz von Kalisalz, selbst wenn es das 20 bis 30fache beträgt, hebt diese gelbe Färbung nicht auf, sondern schwächt sie nur. Auch die Flamme des damit erhitzten Weingelstes färben sie gelb. — Die Natronsalze haben viel mehr Neigung, Krystallwasser in großer Menge aufzunehmen und damit verwitternde Salze zu bilden, als die entsprechenden Kalisalze. Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali. — Fast alle Natronsalze lösen sich leicht in Wasser. Die Lösung wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, schwefelsaure Alaunerde, Chlorplatin, und, bei hinreichender Verdünnung, auch nicht durch Weinsäure und Kohlenstiksäure. Mit Kieselflussssäure geben sie einen gallertartigen Niederschlag. Dieser, unter dem Mikroskop betrachtet, besteht aus sechsseitigen Krystallen, während der Niederschlag der Kalisalze gallertartig, amorph erscheint. HARTING (J. pr. Chem. 22, 50). — Das Natron bildet vorzüglich mit den beim Kali genannten Salzbasen Doppelsalze.

c. Mit den Erden geht das Natron ähnliche Verbindungen ein, wie das Kali. — **d. Dessgleichen** mit den beim Kali genannten schweren Metalloxyden. — **e. Dessgleichen** mit verschiedenen organischen Stoffen.

C. Natriumhyperoxyd.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Natriums in trockner Luft oder in Sauerstoffgas, bei nicht zu starker, von außen angebrach-

ter, Hitze, auf einem mit Kochsalz überschmolzenen Platin- oder Silber-Blech. — 2. Beim Glühen des Natrons oder Natronhydrats in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas, oder beim Glühen des salpetersauren Natrons.

Eigenschaften. Schmutzig grünlichgelber Körper, weniger schmelzbar, als das Natronhydrat und das Kaliumhyperoxyd; die Elektrizität nicht leitend.

Bei der Verbrennung des Natriums zu Hyperoxyd nimmt es nach H. DAVY $1\frac{1}{2}$ At., nach GAY-LUSSAC und THENARD noch etwas mehr Sauerstoff auf; MILLON (*J. pr. Chem.* 18, 293) nimmt 2 At. Sauerstoff im Hyperoxyd an. Bei der großen Analogie zwischen Kalium und Natrium ist zu vermuthen, dass das reine Natriumhyperoxyd 3 At. Sauerstoff hält, bis jetzt aber nur mit Natron gemengt erhalten wurde.

Zersetzungen. 1. Durch Wasser in Sauerstoffgas und Natronauflösung durch kohlensaures Gas, worin es stark erhitzt wird, in Sauerstoffgas und kohlensaures Natron. — 2. Durch starkes Erhitzen mit Kohle oder Zinn ohne Feuerentwicklung; durch Erhitzen mit Phosphor oder mit schwefligsaurem Gase unter heftiger Feuerentwicklung, und zwar [78] hier zu Schwefelnatrium und zu schwefelsaurem Natron. GAY-LUSSAC u. THENARD.

Natrium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Natron.

a. Einfach. — BERTHOLLETS basisch-kohlensaures Natron, Soda, mildes Mineralalkali, *Alkali minerale fixum*. — Findet sich in den Natronseen von Aegypten, Ungarn, wo es auch aus der Erde auswittert, u. s. w.; wittert häufig aus Mauern aus. Das an den Mauern der Städte Flanderns auswitternde Salz ist kohlensaures und schwefelsaures Natron und rührt theils von den Natronsalzen im Kalkstein her, aus welchem der Mörtel bereitet wurde, theils vom Natron in den Steinkohlen, mit welchen dieser Kalkstein gebrannt wurde. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 42). Aus Mauern in Balern wittert schwefelsaures und wenig kohlensaures Natron aus. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 25, 230).

Darstellung. 1. Durch unmittelbares Einsammeln. In Aegypten, in der Wüste Thalut im westlichen Delta füllt sich ein 4 Stunden langer und $\frac{1}{4}$ Stunde breiter Graben während der Wintermonate 6 Fufs hoch mit violettem Wasser, bei dessen Verdunsten kohlensaures Natron bleibt, welches mit Eisenstangen losgemacht wird. Es hält aufser Sand 36 Procent Kochsalz und 16 Proc. schwefelsaures Natron beigemischt, aber nach der Reinigung, die in neuerer Zeit damit vorgenommen wird, blofs 10 Proc. Sand, 4 Kochsalz und 1 schwefelsaures Natron. Das kohlensaure Natron hält etwas mehr als 1, aber nicht $1\frac{1}{2}$ At. Kohlensäure. POUTET (*J. Chim. med.* 6, 197). — In Ungarn, bei Shagedin in Klein-Cumanien, wittert das kohlensaure Natron aus der Erde aus; man kehrt es vor Sonnenaufgang zusammen, zieht das graue Pulver mit Wasser aus, dampft dieses ab, und glüht den Rückstand zur Zerstörung der organischen Theile. Die Masse hält schwefelsaures Natron und Kochsalz beigemischt. A. WERNER (*J. pr. Chem.* 13, 126). — 2. **Natürliche Soda.** Barille in Spanien, *Blanquette* bei Alguemortes und Frontignan, *Salicor* bei Narbonne, *Varec* in der Bretagne und Normandie, *Kelp* in Schottland. Die Asche von Strand- und Seegewächsen, meistens durch Verbrennen derselben in Gruben dargestellt. Strandgewächse: Arten von *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Batis*, *Mesembryanthemum*, *Chenopodium*, *Triglochin*, *Reaumuria* u. s. w. Seegewächse: *Fucus*-Arten. Die Asche hält an löslichen Theilen: kohlensaures, schwefelsaures und unterschwefligsaures

Natron, Schwefel-, Iod-, Brom- und Chlor-Natrium, Cyan-Eisennatrium und oft entsprechende Verbindungen des Kaliums; an unlöslichen: kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Schwefelcalcium, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde, Schwefeleisen und Kohle. Das kohlensaure Natron entsteht beim Verbrennen der Pflanzen aus dem pflanzensauren Natron, welches sie aus dem ihnen dargebotenen Kochsalz erzeugten. Die Asche der Seegewächse ist viel ärmer an kohlensaurem Natron und viel reicher an Kalisalzen, als die der Strandgewächse. Nach LAMPADIUS hält die alikantische Soda 26, die sicilische 23, die von Narbonne 14, norwegischer Kelp 6 und schottischer Kelp blofs 2 Proc. an trockenem kohlensauren Natron. — Durch Auslaugen der Soda, und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man daraus krystallisirtes kohlensaures Natron, durch Umkrystallisiren zu reinigen. — 3. *Künstliche Soda*. Man glüht in Flammöfen ein Gemenge von 2 Th. trockenem schwefelsauren Natron, 2 Th. kohlensaurem Kalk (Kreide oder Kalkstein) und 1 Th. Kohle unter fleifsigem Umrühren der schmelzenden Masse mit einer eisernen [79] Krücke. LEBLANC, DIZÉ. Das schwefelsaure Natron wird durch die Kohle unter Kohlenoxydentwicklung zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses zersetzt sich mit dem kohlensauren Kalk in Schwefelcalcium, welches, indem es noch freien Kalk bindet, unlöslich wird, und kohlensaures Natron. $3(\text{CaO}, \text{CO}_2) + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 9\text{C} = \text{CaO}, 2\text{CaS} + 2(\text{NaO}, \text{CO}_2) + 10\text{CO}$. Doch entwickelt sich aus dem kohlensauren Kalk ein Theil der Kohlensäure, daher die Masse neben kohlensaurem Natron auch eine verschieden grofse Menge von ätzendem enthält. Der von Einigen empfohlene Zusatz von Braunstein, welcher durch Oxydation der übrigen Kohle Kohlensäure liefern soll, kann zugleich den Schwefel des Schwefelcalciums wieder in Säure verwandeln. — Um aus dieser künstlichen Soda reines kohlensaures Natron zu erhalten, zieht man sie mit Wasser aus, kocht sie in Bleipfannen ein und schöpft das hierbei als *Natronmehl* niederfallende einfach gewässerte kohlensaure Natron heraus. Die Mutterlauge hält Aetznatron, welches auf verschiedene Weisen, z. B. durch Abdampfen und Glühen mit Sägespänen, ebenfalls in kohlensaures Natron verwandelt wird. [BODO UNGER gibt in einer ausführlichen Abhandlung über die Sodafabrication (Ann. Pharm. 66, 240; 67, 78) folgende genaue Analyse einer rohen Soda, die aus schwefelsaurem Natron, Kalk und Kohle dargestellt war; zur Vergleichung sind GIRARDIN'S Analysen von soude salée, sal de Varec raffiné binzufügt.

	BODO UNGER.		GIRARDIN.	
		Soude salée.	ROURN.	HAYRE.
NaO, SO_3	1,99	46,90	23,91	65,0
NaCl	2,54	23,19	16,94	2,0
NaO, CO_2	23,57			NaS 30,0
NaO, HO	11,12			
CaO, CO_2	12,90			
$3\text{CaS}, \text{CaO}$	34,76	CaS 20,41	52,15	
FeS	2,45			
MgO, SiO_2	4,74			
Kohle	1,59			
Sand	2,02	8,40	6,00	3,0
Wasser	2,10	1,10	1,00	
	99,78	100,00	100,00	100,0 W.]

4. *Andere Darstellungsweisen aus schwefelsaurem Natron*. — a. Man glüht 100 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 20 Th. Kohle, fügt zum erzeugten Schwefelnatrium 20 Th. Eisenabfälle, dann noch 8 Th. Kohle, hierauf 12,5 Th. Eisen, endlich 3 Th. Kohle, und setzt das erhaltene Gemenge von Schwefeleisen und Aetznatron zum Anziehen von Kohlensäure der Luft aus. ALBAN. — b. Man verwandelt schwefelsaures Natron durch Glühen in Tiegeln mit $\frac{1}{6}$ Th.

Kohle in Schwefelnatrium, löst dieses in Wasser, zersetzt es in der Siedhitze durch Kupferoxyd in Schwefelkupfer und Natronlauge, decanthirt diese, dampft sie ab, damit das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Natron anschleife, dampft die übrige Flüssigkeit mit Kohlenpulver zur Trockne ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus und lässt krystallisiren. PRÜCKNER (*Schw.* 67, 102 u. 113). — c. Man leitet durch die wässrige Lösung des nach derselben Weise erhaltenen Schwefelnatriums Kohlensäure, bis zur Entwicklung sämtlichen Hydrothions. GRÜN. — d. Man verwandelt das Schwefelnatrium durch Holzessig in essigsäures Natron, dampft ab und glüht. MARGGRAF. — e. Man zersetzt in Wasser gelöstes schwefelsaures Natron durch holzessigsäuren Kalk, filtrirt, dampft ab und glüht. LAMPADIUS. — f. Man zersetzt schwefelsaures Natron durch kohlen-saures Kali; zuerst krystallisiert schwefelsaures Kali, zuletzt kohlen-saures Natron. HAGEN. — g. Man bewegt die wässrige Lösung des schwefelsauren Natrons in der Kälte mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt und dampft ab. KÖLLIKER.

5. *Aus Kochsalz.* — a. Man digerirt 1 Th. (1 At.) Kochsalz, in 8 Th. Wasser gelöst, mit 4, oder eigentlich 7,4 Th. (4 At.) gepulverter Bleiglätte; es entsteht eine weißse aufgequollene Masse von viertelsalzsaurem Bleioxyd und die Flüssigkeit hält Aetznatron. SCHEELE, CHAPTAL. — b. Aus einem feuchten Gemenge von Kochsalz und gelöschtem Kalk wittert im Keller etwas kohlen-saures Natron aus. SCHEELE. — c. Kohlen-saures Kali mit Kochsalz in Wasser gelöst, gibt beim Abdampfen zuerst Krystalle von Chlorkalium, dann von kohlen-saurem Natron.

Reinigung des kohlen-sauren Natrons Durch wiederholtes Umkrystallisiren. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 55, 221; *Ausz. Ann. Pharm.* 12, 15) wäscht die käuflichen Krystalle mit kaltem Wasser, löst sie in heissem, kühlt die Lösung durch Umgebung mit kaltem Wasser rasch ab, unter Umrühren mit einer Spatel, so dass kleine Krystalle [80] entstehen, sammelt diese auf einem Trichter und wäscht sie nach dem Abtröpfeln der Mutterlauge so lange mit kaltem Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr salpetersaures Silber mit vorherrschender Säure trübt.

Verunreinigungen:

Unterschwefligsaures Natron. Salzsäure entwickelt schweflige Säure und fällt allmählig Schwefel. — *Schwefelsaures Natron.* Niederschlag mit salz-saurem Baryt bei Ueberschuss verdünnter Salzsäure. — *Kochsalz.* Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd bei Ueberschuss der Salpetersäure. — *Cyan-Eisennatrium.* Blaue oder grüne Färbung bei Zusatz von Eisenoxydhyd-Salz, dann von überschüssiger Salzsäure. — *Kalisalze.* s. die Reactionen derselben (II, 15). — *Kohlensaurer Kalk.* Derselbe löst sich durch Vermittlung des kohlen-sauren Natrons in Wasser, und bleibt ihm auch nach öfterm Umkrystallisiren beigemischt. Die Lösung setzt bei 0° eine Verbindung von kohlen-saurem Natron mit kohlen-saurem Kalk als ein weißes krystallisches Pulver ab, doch behält sie noch Kalk gelöst und trübt sich mit Kleesäure. BAUER (*Pogg.* 24, 367). — Auch *kohlensaure Bittererde* ist bisweilen auf diese Weise beigemischt. BUCHNER (*Repert.* 57, 373). — Wegen der quantitativen Prüfung der Soda s. GAY-LUSSAC u. WELTER (*Ann. Chim. Phys.* 13, 212; auch *N. Tr.* 3, 1, 124).

Das durch Erhitzen entwässerte kohlen-saure Natron ist weiß, durchscheinend, von 2,4659 spec. Gew., KARSTEN, schmilzt in mässiger Glühhitze, leichter als kohlen-saures Kali, reagirt und schmeckt alkalisch, ist jedoch noch weniger ätzend, als kohlen-saures Kali.

	SCHAFF-							
	Berechnung. BERZELIUS. GOTSCH. URE. DALTON. KIRWAN. BÉRARD.							
NaO	31,2	58,64	58,757	58,65	59,14	59,6	59,86	62,53
CO ²	22	41,36	41,243	41,35	40,86	40,4	40,05	37,47
NaO, CO ²	53,2	100,00	100,000	100,00	100,00	100,0	99,91	100,00

Wird durch Wasserdämpfe, durch Kohle und durch Silicium wie das kohlen-saure Kali zersetzt. — [Verliert selbst in Kohlensäuregas beim Schmelzen in der Rothglühhitze etwas Kohlensäure. JAQUELAIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 32, 205). L.]

Verbindungen mit Wasser. Das trockne Salz erhitzt sich mit Wasser.

a. Einfach gewässertes kohlensaures Natron. — 1. Krystallisirt beim Abdampfen der gesättigten wässrigen Lösung zwischen 25 und 37°, HAIDINGER, oder wenn man das 10fach gewässerte Salz einige Zeit im Krystallwasser geschmolzen erhält, HAIDINGER, oder zwischen 75 und 87° abdampft, SCHINDLER. — 2. Bleibt als verwiterte Masse, wenn das Salz ϵ bei 37,5° der Luft dargeboten wird. SCHINDLER.

Nach 1) vierseitige Tafeln. HAIDINGER (*Pogg.* 6, 87). Schmilzt nicht beim Erwärmen, verliert sein Wasser zwischen 87 und 100° und zerfällt zu einem zarten Pulver. Nimmt bei 12,5° bei trockenem Wetter aus der Luft so viel Wasser auf, dass dieses im Ganzen 46 Proc. beträgt, bei feuchtem etwas mehr, doch nicht bis zu 8 Atomen. Zieht an warmer Luft Kohlensäure an, wodurch es theilweise anderthalb sauer wird. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 33, 14).

[St]	Berechnung.		SCHINDLER 1)	2)	HAIDINGER 1)
NaO, CO ²	53,2	85,53	85,51	85,55	82,26
HO	9	14,47	14,49	14,45	17,74
NaO, CO ² + Aq	62,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man das nach 1) erhaltene Salz nicht gepulvert bei 37,5° zwischen Fließpapier trocknet, so hängt ihm noch Mutterlauge an; indem HAIDINGER dieses nicht vornahm, fand er zuviel Wasser. SCHINDLER.

β . Fünfzsfach gewässertes. — 1. Das Salz ϵ , bei 12,5° der Luft dargeboten, verwitert zu Salz β . SCHINDLER. — 2. Schmelzt man das Salz ϵ und gießt den flüssigen Theil ab, so schießt über 33° das Salz β daraus an. BERZELIUS. — 3. Zufällig in der Fabrik von Buxweiler erhalten in durchsichtigen, schwach verwiterten rhombischen Oktaedern, welche in Wasser gelöst, und bei 30° abgedampft, wieder dasselbe Salz liefern. PERSOZ (*Pogg.* 32, 303; auch *J. pr. Chem.* 3, 49).

	Berechnung.		PERSOZ 3)
NaO, CO ²	53,2	54,18	53,25
5HO	45	45,82	46,75
NaO, CO ² + 5Aq	98,2	100,00	100,00

γ . Sechsfach gewässertes. — Krystallisirt aus der Lösung von Einfach-Schwefelnatrium an der Luft, und auch häufig aus dem wässrigen Gemisch von kohlensaurem Kali und Kochsalz. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 441).

δ . Achtfach gewässertes. — Krystallisirt beim Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten 10fach gewässerten; oder aus einer in der Wärme gesättigten wässrigen Lösung desselben. Wie es scheint, bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als die, bei welcher α , und höher, als die, bei welcher ϵ anschleift. — Krystallsystem 2 und 2gliedrig; rechtwinklige Säule mit 4, auf die Seitenflächen unter 115 und unter 125° gesetzten, Flächen zugespitzt. Spec. Gewicht 1,51. Schmilzt in der Hitze unvollständig, als ϵ . THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 443).

	Berechnung.		THOMSON.
NaO	31,2	24,92	25,797
CO ²	22	17,57	17,163
8 HO	72	57,51	56,920
NaO, CO ² + 8Aq	125,2	100,00	99,880

ε. *Zehnfach gewässertes*. — Die gewöhnliche Verbindung, wie sie bei stärkerem Erkalten einer minder concentrirten Lösung anschleift. — Krystallsystem 2 und 1gliedrig; Fig. 114, oft noch mit 1-Fläche; leicht spaltbar nach l ; $u : u' = 76^\circ 12'$; $l : u$ oder $u' = 108^\circ 48'$; $l : a$ oder $a' = 129^\circ 52'$; $l : t = 121^\circ 20'$; u oder $u' : t = 128^\circ 6'$; $u' : m = 141^\circ 54'$; $a : a' = 79^\circ 44'$; $a' : m = 140^\circ 8'$; oft hemitropisch. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 287). vgl. HAIDINGER (*Pogg.* 5, 369). — Spec. Gew. 1,423 HAIDINGER. — Schmilzt bei gelinder Wärme unter Ausscheidung von Salz α zu einer Flüssigkeit, welche mehr als 10 At. Wasser hält, und bei $33,5^\circ$ wieder erstarrt. Verwittert [82] schnell an der Luft, und verwandelt sich bei 38° in einfach-, bei $12,5^\circ$ in fünffach-gewässertes Salz. SCHINDLER. Im Vacuum über Vitriolöl verliert es bei gewöhnlicher Temperatur, zu α verwitternd, 9 At. Wasser, wovon es der [wohl höchst feuchten?] Luft dargeboten, in 10 Tagen wieder $8\frac{1}{2}$ At. anzieht. v. BLÜCHER. 143,2 Th. (1 At.) Salz ϵ , vom 21. Okt. bis 4. Dec. einer Luft dargeboten, deren Temperatur zwischen 6 und 12° schwankt, und deren Dampfdruck 2,8 bis $3,9^\circ$ unter ihrer Temperatur liegt, verlieren blofs am ersten Tage 3,2 Th. Wasser, wohl blofs adhärirendes, nachher nichts mehr. Im Gegentheil ziehen 53,2 Th. (1 At.) geglühtes kohlenensaures Natron unter denselben Umständen, wenn man es von Zelt zu Zelt pulvert, 88,2 Theile (also beinahe volle 10 At.) Wasser an. Dagegen verwittert das kohlenensaure Natron bei $14,4^\circ$, wenn sich der Dampfdruck bei $8,9^\circ$ befindet. H. WATSON (*Phil. Mag. J.* 12, 130).

	Berechnung.	BERG-MAN.	BER-TOLLET.	DAR-CEY.	THOM-SON.	KIR-WAN.
NaO	31,2	21,79	20	20,25	20,60	21,58
CO ²	22	15,36	16	12,15	16,04	14,42
10 HO	90	62,85	64	68,60	65,24	64,00
NaO, CO ² + 10 Aq	143,2	100,00	100	101,00	100,00	100,00
KLAPROTH. BÉRARD. V. ROSE.						
NaO		22	23,33	24		
CO ²		16	13,98	15		
HO		62	62,69	61		
		100	100,00	100		

[ζ. *Fünfehnfach-gewässertes*. — Krystallisiert aus einer gesättigten Lösung bei -20° . — Verwandelt sich im Vacuum in zehnfach-gewässertes Salz. JAQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 32, 205). L.]

η. *Wässriges einfach-kohlenensaures Natron*. — 1 Th. Salz δ löst sich in 1,56 Wasser von 17° , THOMSON; 1 Th. Salz ϵ löst sich in 2 Th. kaltem, in viel weniger als 1 Th. heissem Wasser. Die bei 8° gesättigte Lösung hat 1,107 spec. Gew. ANTHON.

Gehalt der Lösung an trockenem kohlensaurem Natron bei 15° nach TÖNNERMANN (*N. Tr.* 18, 2, 23).

Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.	Sp. Gew.	Proc.
1,1816	14,880	1,1308	11,160	1,0847	7,440	1,0410	3,720
1,1748	14,508	1,1261	10,788	1,0802	6,768	1,0368	3,348
1,1698	14,136	1,1214	10,416	1,0757	6,396	1,0327	2,976
1,1648	13,764	1,1167	10,044	1,0713	6,324	1,0286	2,504
1,1598	13,392	1,1120	9,672	1,0669	5,972	1,0245	2,232
1,1549	13,020	1,1074	9,300	1,0625	5,580	1,0204	1,850
1,1500	12,648	1,1028	8,928	1,0578	5,208	1,0163	1,488
1,1452	12,276	1,0982	8,556	1,0537	4,836	1,0121	1,116
1,1404	11,904	1,0937	8,184	1,0494	4,464	1,0081	0,744
1,1356	11,532	1,0892	7,812	1,0452	4,092	1,0040	0,372

b. *Anderthalb-kohlenensaures Natron*. — Findet sich natürlich bei Fessau als *Trona*, und bei Mexico als *Urao*. vgl. RIVERO u. BOUSSINGAULT (*Ann.*

Chim. Phys. 29, 110). — Krystallisirt, wenn man die wässrige Lösung des zweifach-kohlensauren Salzes einkocht und erkaltet, PHILLIPS, H. ROSE, oder sie im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, DÖBEREINER (*Gibb.* 72, 215). — Aus einer heißen Lösung von 1fach- und 2fach-kohlensaurem Natron schießen beim Erkalten beide Salze für sich an; kocht man aber wässriges zweifach-kohlensaures Natron [83] rasch ein, so dass es nur einen Theil vom zweiten At. Kohlensäure verliert, oder erhitzt das krystallisirte Salz nicht über 200° , oder schmelzt krystallisirtes 1fach- und 2fach-kohlensaures Natron zu gleichen Atomen zusammen, und trocknet ein, so erhält man eine Masse, welche, im Keller einige Wochen der Luft dargeboten, unter Anziehen von Wasser völlig krystallisch wird, und Drusenräume mit glänzenden Krystallen von $1\frac{1}{2}$ -kohlensaurem Natron hält. R. HERMANN (*J. pr. Chem.* 26, 312). — Uebergießt man eine Lösung von 100 Gran trockenem einfach- und 152 Gran krystallisirtem zweifach-kohlensaurem Natron in 4 Unzen Wasser mit 4 Unzen Weingeist, so erhält man nach mehreren Tagen an der Berührungsfläche feine durchsichtige, bei $22,5^{\circ}$ an der Luft nicht verwitternde Nadeln von $1\frac{1}{2}$ -saurem Salz, alkalisch reagirend, und auf dem Boden außer einer Rinde von zweifach-saurem Salz große Krystalle des einfach-sauren. WINKLER (*Repert.* 48, 215).

Das X-System der Trona ist 2 u. 1gliedrig. (*Fig.* 93; u : u' = $47^{\circ} 30'$; l : f nach hinten = $103^{\circ} 15'$; l : u = $103^{\circ} 45'$; leicht spaltbar nach l, wenig nach u und f.) Farblos, durchsichtig oder durchscheinend, von 2,112 spec. Gew. HAIDINGER (*Pogg.* 5, 367). Das Urao durchscheinend von blättrig strahligem Gefüge, und muschligem Bruche; alkalisch nicht verwitternd. RIVERO. — Die künstlichen Krystalle sind klein, von der Form der Trona, und luftbeständig. H. ROSE. — Verliert sowohl beim Glühen, als beim mehrstündigen Kochen seiner wässrigen Lösung, H. ROSE, $\frac{1}{3}$ seiner Kohlensäure. Löst sich leichter in Wasser, als das zweifach-, schwerer, als das einfach-saure Salz. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, gibt ein Krystallgemenge von einfach- und zweifach-saurem Salz. H. ROSE (*Pogg.* 34, 160). — Die Lösung trübt nicht die von 1 Th. Bittersalz in 10 Th. Wasser. SCHINDLER.

	Krystallisirt.		KLAP- ROTH. Trona.	BOUSSIN- GAULT. Urao.	PHIL- LIPS. künstl.
2NaO	62,4	40,15	37,0	41,22	78,2
3CO ²	66	42,47	38,0	39,00	
3HO	27	17,38	22,5	18,80	21,8
Schwefelsaures Natron	„	„	2,5	„	„
Unreinigkeiten	„	„	„	0,98	„
2NaO, 3CO ² + 3Ag	155,4	100,00	100,0	100,00	100,0
	WINKLER. künstl.	HERMANN. künstl.			
NaO	41,13	40,00			
CO ²	43,31	43,06			
HO	15,56	16,94			
	100,00	100,00			

c. *Zweifach-kohlensaures Natron.* — Findet sich in den alkalischen Mineralwassern und sparsam in manchem Quellwasser.

Darstellung. Wie die des zweifach-kohlensauren Kali's nach den Weisen 1, 2, 3 und 4.

[84] Zu 1. Man wendet die Lösung von 1 Th. einfach-kohlensaurem Natron in 2 Th. Wasser an.

Zu 2. An der warmen Luft (von 37°, SCHINDLER) zu einem lockeren Pulver verwittertes einfach-kohlensaures Natron (welches wenigstens noch 1 At. Wasser hält) wird dem Strom von kohlensaurem Gas dargeboten. Die Absorption erfolgt äußerst rasch, unter starker Wärmeentwicklung, die bis zum Schmelzen der Masse geht. KRKUZBURG (*Kästn. Arch.* 16, 223; 17, 253). — Man kann das verwitterte Salz in mit Papier bedeckten Sleben über die Oeffnung des Branntweingährbottichs stellen, aus welcher die Kohlensäure hervordringt; das Salz wird täglich zerrieben und ist in 8 Tagen gesättigt. MÜHLENBROOK (*Repert.* 64, 42). — BERZELIUS (*Pogg.* 16, 434) verbreitet ein inniges Gemenge von 1 Th. 10fach-gewässertem und 3 Th. trockenem kohlensauren Natron auf Schüsseln, die aus, mit Leinwand überspannten Eisenringen bestehen, setzt diese übereinander in einen Cylinder aus Weißblech, durch dessen untere Oeffnung die Kohlensäure eintritt, während an die obere eine ausgedrückte Blase gebunden ist. Das Salz wird mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt, welches das etwa noch beigemengte einfach-saure Salz auszieht; nach 12 St. gießt man ab und trocknet das Ungelöste. — MOHR (*Ann. Pharm.* 19, 15; 29, 268) füllt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen 10fach-gewässertem und trockenem einfach-kohlensauren Natron in eine lange weite Glasröhre und leitet kohlensaures Gas hindurch; die Masse erhitzt sich, von der Seite anfangend, an welcher das Gas zuströmt, allmählig heftig, bis zum andern Ende, so dass man abkühlen muss, und ist in 2 Stunden völlig gesättigt, so dass sie keiner Reinigung bedarf. Oder er bringt das Gemenge in ein Gefäß, oben so weit, wie unten, damit die zu einem trockenen Kuchen gestehende Masse herausgenommen werden könne, verschleift es, nachdem durch einen raschen Strom von Kohlensäure die Luft ausgetrieben ist, luftdicht, und leitet aus seiner Gasentwicklungs-Glocke fortwährend das Gas hinzu, welches anfangs langsamer, aber, so wie sich die Masse hierbei erhitzt, äußerst rasch verschluckt wird. — Auch kann man die Krystalle des 10fach-gewässerten Salzes der Kohlensäure darbiehen; sie bedecken sich mit einer weissen Rinde und lassen das überschüssige Krystallwasser ausfließen. SCHÄFFER (*Br. Arch.* 25, 251). So erhält man eine lockere, zerreibliche Masse, noch die alte Gestalt besitzend, welche aber noch durch Pulvern und wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser vom anhängenden einfach-sauren Salze befreit und dann bei mäßiger Wärme getrocknet werden muss. R. SMITH, P. BOULLAY (*J. Pharm.* 16, 118 u. 123). — Nach dem Auswaschen muss das Salz schnell getrocknet werden, weil es, längere Zeit im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, Kohlensäure verliert; oder man trocknet es bei 37° und setzt es nochmals der Kohlensäure aus. SCHINDLER.

Zu 3. Man reibt das Pulver von 3 bis 4 Th. 10fach-gewässertem einfach-kohlensauren Natron mit 1 Th. käuflichem kohlensauren Ammoniak genau zusammen, stellt den erhaltenen Brei, welcher Ammoniak ausdünstet, 24 Stunden hin, und setzt ihn dann auf Filfspapier oder reinen Backsteinen der Sonne aus. Mit dem Wasser verflüchtigt sich die letzte Spur Ammoniak, und es bleibt zweifach-kohlensaures Natron als eine kreiartige Masse. SCHÄFFER. — Da hierbei das Ammoniak verloren geht, und seine Entwicklung in verschlossenen Gefäßen wegen der zu grossen Wassermenge schwierig erfolgt (bei 75° entweicht das kohlensaure Ammoniak unzersezt, SCHINDLER), so mengt SCHÖY (*N. Br. Arch.* 2, 137) das feine Pulver von 50 Th. trockenem kohlensauren Natron, 15 Th. 10fach-gewässertem kohlensauren Natron und 41 Th. kohlensaurem Ammoniak genau, und erhitzt es in einem Destillirkolben im Wasserbade. Die ersten $\frac{9}{12}$ Th. des Ammoniaks entweichen leicht, die folgenden $\frac{2}{12}$ schwieriger, und das letzte $\frac{1}{12}$ wird durch Aussetzen der Masse an die Luft entfernt. — Nach SCHINDLER gibt das Gemeng von 3 Th. einfach-gewässertem kohlensauren Natron und 2 Th. kohlensaurem Ammoniak, [85] der Luft bei 25 bis 30° dargeboten, reines zweifach-kohlensaures Salz; aber bei 75° entwickelt es kohlensaures Ammoniak und lässt einfach-kohlensaures Natron. Auch ist das erhaltene Salz nicht schön weiss, wegen der brenzlichen Theile in kohlensaurem Ammoniak. — HOFF (*Repert.* 25, 396) erhitzt

die gesättigte Lösung von 4 Th. 10fach-gewässertem einfach-kohlensauren Natron nach dem Zusatze von 1 Th. kohlensaurem Ammoniak in einer Schale, bis aller Geruch nach Ammoniak aufhört, filtrirt heifs, und lässt krystallisiren. — 8 Th. 10fach-gewässertes Salz, in 16 Wasser gelöst, mit 3 Th. kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade abgedampft und erkältet, liefern 4 Th. krystallisirtes 2fach-saures Salz. WINCKLER (*Mag. Pharm.* 19, 15). — Verdunstet man die Lösung von kohlensaurem Natron und selbst überschüssigem kohlensauren Ammoniak bei 25 bis 30° an der Luft, so entweicht letzteres Salz und lässt einfach-kohlensaures Natron zurück; erhitzt man das Gemisch in einer Retorte, so geht zuerst einfach-kohlensaures Ammoniak über, und später sublimirt sich anderthalb-saures. SCHINDLER.

Zu 4. PLANIAYA (*Kastn. Arch.* 9, 332) bringt die Lösung von 286,4 Th. (2 At.) 10fach gewässertem einfach-kohlensauren Natron in der doppelten Menge warmem Wasser in eine Flasche, verschleift diese fest mit einem Stöpsel, durch welchen eine sich in eine sehr feine Spitze endigende, und 1 Zoll in die Lösung tauchende Trichterröhre geht, lässt durch diese, ohne alles Schütteln, 49 Th. (1 At.) Vitriolöl langsam hinzuffliessen, giest die Flüssigkeit nach mehrtägigem ruhigen Stehen von den gebildeten Krystallen ab, wäscht diese mit kaltem Wasser und trocknet sie zwischen Fließpapier. — Der Kolben sei zu $\frac{2}{3}$ mit der Lösung gefüllt; die Trichterröhre gehe bis auf den Boden; wenn die in der Wärme bereitete Lösung nur noch 50° zeigt, giesse man das Vitriolöl in die Röhre; je feiner die Spitze, je langsamer das Vitriolöl hinzuffliest, desto schöner werden die Krystalle; alles Schütteln ist nachtheilig, indem dadurch die Kohlensäure entwickelt wird. SCHINDLER. — Auch durch Essigsäure lässt sich das Salz erhalten, und hier ist das Schütteln zulässig. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 33, 26).

Dass das Salz völlig mit Kohlensäure gesättigt sei, erkennt man daran, dass es Curcuma nicht röthet; dass es sehr verdünnte Sublimatlösung nicht füllt, und mit concentrirter einer einen weissen Niederschlag gibt, der in einigen Minuten röthlich, dann purpurroth wird; bei der geringsten Beimischung von einfach- oder anderthalb-kohlensaurem Natron ist der Niederschlag rothbraun, aber auch ein nicht gesättigtes Salz füllt Sublimat weifs, wenn es nach 3 bereitet und nicht völlig von kohlensaurem Ammoniak befreit ist, SCHINDLER.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

Geschoben 4seitige Tafeln; von noch etwas alkalischem Geschmack, Curcuma und Lackmus nicht verändernd, Fernambuck und geröthetes Lackmus blau, und Veilchensaft grün färbend. V. ROSE.

	Berechnung.	STROMMYER. R. SMITH. BERZEL. SCHINDLER.				
NaO	31,2	37,05	37,06	37,82	89,26	89,31
2CO ²	44	52,26	52,20	52,00		
HO	9	10,69	10,74	10,18	10,74	10,69
NaO,2CO ² + Aq	84,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	V. ROSE. BERTHOLLET. BÉCARD.					
NaO	37	31,75	29,85			
CO ²	49	44,40	49,95			
HO	14	23,85	20,20			
	100	100,00	100,00			

Die Krystalle verlieren beim Glühen ihr Wasser mit der Hälfte ihrer Kohlensäure. Der Verlust beträgt 36,8 Procent. H. ROSE. — [86] Sie bleiben an trockner Luft unverändert, aber an feuchter Luft werden sie allmählig trübe, dann undurchsichtig und alkalisch; das gepulverte Salz zersetzt sich schneller, und ist in 1 Jahr an der Luft in anderthalb-saures Salz verwandelt. Mit etwas Wasser übergossen, verliert das Salz an der Luft noch unter 0°, aber um so schneller, je höher die Temperatur, Kohlensäure, bis es in einfach-saures verwandelt ist, und sich als solches in Wasser gelöst hat. Die Lösung des Salzes in 14 Th.

Wasser dagegen hält sich an der Luft unverändert. SCHINDLER. Die wässrige Lösung entwickelt im Vacuum über Vitriolöl fortwährend Kohlensäure, doch weniger heftig, als die des zweifach-kohlensauren Kali's, und verliert 13,94 Procent, also ungefähr $\frac{1}{4}$ sämtlicher Kohlensäure. Verdunstet man die Lösung in einer Luft haltenden Glocke über Vitriolöl und Kalihydrat, löst den Rückstand in Wasser, und verdunstet wieder, so bleibt fast reines einfach-saures Salz. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung entweichen von den 52,2 Proc. Kohlensäure des Salzes 20,46, und bei noch längerem Kochen würde einfach-saures Salz bleiben. H. ROSE (*Pogg.* 34, 158). Längere Zeit bis zu 75° erhitzt, verliert die Lösung blos $\frac{1}{4}$ ihrer Kohlensäure. R. PHILLIPS. — Das Salz löst sich nach V. ROSE (*Scher. J.* 6, 52), in 13, nach BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 252) in 8 Th. kaltem Wasser.

Natrium und Boron.

Boraxsaures Natron. — a. *Zweidrittel.* — 1 At. Borax, mit überschüssigem einfach-kohlensauren Natron geglüht, treibt 2 At. Kohlensäure aus. ARFVEDSON.

b. *Einfach.* — Das wässrige Gemisch von Borax und einfach-kohlensaurem Natron entwickelt beim Kochen Kohlensäure. — Man glüht das Gemenge von 190,8 Th. (1 At.) krystallisiertem Borax und 53,2 Th. (1 At.) trocknem einfach-kohlensauren Natron bis zum Schmelzpunct des Silbers. Die Masse bläht sich anfangs stark auf; hat dieses aufgehört, so drückt man sie zusammen und glüht noch stark, wobei sie nicht schmilzt. — Die erkaltete Masse schmeckt ätzend alkalisch und löst sich leicht in Wasser unter Wärmeentwicklung.

Verbindungen mit Wasser.

α . *Sechsfach-gewässertes.* — Man lässt das 8fach-gewässerte Salz nach dem Schmelzen in seinem Krystallwasser bei 0° erkalten, wo α unter Abscheidung von wenig Mutterlauge in undeutlichen Krystallen anschießt.

β . *Achtfach-gewässertes.* — Die Lösung des trocknen Salzes in heissem Wasser (bei zu wenig Wasser erfolgt das Krystallisiren schwieriger) gibt bei langsamem Abkühlen in einem verschlossenen Gefäße große schiefe rhombische Säulen. Winkel der Seitenkanten ungefähr 130° und 70°; Winkel der schiefen [87] Endfläche auf die Seitenkanten ungefähr eben so groß. — Die Krystalle schmelzen bei 57° in ihrem Krystallwasser, und die geschmolzene Masse lässt erst nach längerem Erkalten auf 0° die Krystalle von α anschießen; wird sie stärker erhitzt, so kocht sie, gesteht dann, und schwillt noch stärker auf, als Borax, zu einer leicht zerreiblichen schaumigen Masse, die aus der Luft schnell Kohlensäure anzieht. Auch die Krystalle beschlagen sich an der Luft und verwandeln sich allmählig in ein Gemeng von Borax und von kohlensaurem Natron. Eben so die Lösung; aber beim Kochen derselben wird die Kohlensäure allmählig wieder ausgetrieben. BERZELIUS (*Pogg.* 34, 566).

Berechnung.			Berechnung.			BERZELIUS.
NaO	31,2	47,27	NaO,BO ³	66	55	55,15
BO ³	34,8	52,73	6HO	54	45	44,85
NaO,BO ³	66	100,00	α	120	100	100,00

	Berechnung.		BERZELIUS.
NaO,BO ³	66	47,83	47,99
8HO	72	52,17	52,01
β	138	100,00	100,00

c. *Zweifach.* — *Borax*, *Borax veneta*, *PLINIUS's Chrysocolla*. — Findet sich im 10fach-gewässerten Zustande als *Tinkal* oder *roher Borax* in Asien. — Dieser wird vorzüglich durch Auflösen in Wasser, Filtriren und langsames Krystallisiren von den erdigen Unreinigkeiten und dem größten Theile der anhängenden fettigen oder seifenartigen Materie in Europa gereinigt. Auch wird er neuerdings aus der Toskanischen Boraxsäure und aus kohlensaurem Natron, im Verhältniss von 10 Th. Säure auf 12 krystallisirtes kohlensaures Natron, die man in heissem Wasser löst zusammengesetzt. Der käufliche Borax ist durch nochmaliges Krystallisiren zu reinigen; durch Schmelzen erhält man ihn in wasserfreiem Zustande als wasserhelles sprödes Glas, *Boraxglas*, in der Glühhitze schmelzend. Das Boraxglas löst im geschmolzenen Zustande viele Metalloxyde und dient daher zu Löthrohrversuchen, zum Löthen, zur Glasbereitung und als Flussmittel bei Schmelzprocessen. Das Salz schmeckt zusammenziehend, etwas alkalisch; reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. An der Luft wird das Glas durch Anziehen von wenig Wasser undurchsichtig. -- Mit Kohlenpulver gemengt, dem Knallgasgebläse ausgesetzt, kocht es unter Entwicklung eines weissen Rauchs, und verwandelt sich in eine schwarze Substanz, die an der Luft weifs wird. CLARKE.

	Berechnung.		BERZELIUS.	ARFVEDSON.		SOUBEIRAN,
				Vers. 1.	Vers. 2.	
NaO	31,2	30,95	30,827	30,8	31,4	31,416
2BO ³	69,6	69,05	69,173	69,2	68,6	67,584
NaO,2BO ³	100,8	100,00	100,000	100,0	100,0	100,000

Bildet mit Wasser: *a. Fünffach-gewässertes zweifach-boraxsaures Natron.* — *Oktaedrischer Borax.* Zuerst von BURON, dann von PAYEN erhalten. [88] — Man löst in Wasser von 100° so viel Borax, dass die Lösung 1,246 spec. Gew. oder 30° Bx. zeigt, und lässt langsam abkühlen. Bei 79° beginnt die Bildung der Oktaeder und dauert fort bis 56°; unter dieser Temperatur fängt gewöhnlicher Borax zu krystallisiren an. PAYEN. Eine Lösung von 1,17 spec. Gew. gibt beim Abkühlen blofs gewöhnlichen Borax. PAYEN. Kocht man die Lösung einige Stunden, so scheint sie beim Abkühlen mehr oktaedrischen Borax zu liefern, selbst noch unter 56°. BURON, SOUBEIRAN u. PELLERIN (*J. Pharm.* 14, 170). — Regelmässige Oktaeder, von 1,815 spec. Gew., härter als gewöhnlicher Borax, von glänzendem muschligen Bruch; springt nicht bei Temperaturwechsel. Wird an feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser undurchsichtig.

	Berechnung.		PAYEN.
NaO,2BO ³	100,8	69,14	69,36
5HO	45	30,86	30,64
Oktaedrischer Borax	145,8	100,00	100,00

β. Zehnfach-gewässertes. — *Gewöhnlicher Borax.* Schiefst aus der minder gesättigten Lösung unter 56° an. Geglühter Borax, im gepulverten Zustande Monate lang der feuchten Luft dargeboten, scheint vollständig in 10fach-gewässertes Salz überzugehen. v. BLÜCHER. — Große durchsichtige

schiefe rechteckige Säulen des 2 u. 1gliedrigen Systems. *Fig.* 103, 104, 105; $l : t = 106^\circ 7'$; $l : m = 90^\circ$; $u' : u = 91^\circ 50'$; $u : t = 134^\circ 5'$; $u : m = 135^\circ 55'$. HAUY. — Spec. Gew. 1,74 KIRWAN, PAYEN, 1,757 WATTSON. — Zerspringt bei raschem Erwärmen. — Verwittert an trockner Luft nur oberflächlich, und wird trübe. Bläht sich im Feuer unter Verlust des Wassers zu einer schwammigen Masse auf, *calcinirter Borax*, *Borax usta*, die in der Glühhitze zu Boraxglas zusammenfließt. — Löst sich in 12 Th. kaltem Wasser, in 2 Th. kochendem.

	Berechnung.		BERZE- LIUS.	KIR- WAN.	BERG- MAN.	L. GME- LIN.	THOM- SON.	PAYEN.
NaO	31,2	16,35	16,31	17	17	17,8	39,3	53,05
2BO ³	69,6	36,48	36,59	34	39	35,6	13,5	
10HO	90	47,17	47,10	49	44	46,6	47,2	46,95
Gewöhnl. Borax	190,8	100,00	100,00	100	100	100,0	100,0	100,00

[Eine kalt gesättigte Lösung nimmt aus der Luft so viel Kohlensäure auf, als das im Borax enthaltene Natron erfordert, um einfach kohlensaures Natron zu bilden, die Lösung reagirt sauer. Aus einer mit Kohlensäure gesättigten Boraxlösung wird durch Vermischen mit Weingeist kein Borax ausgeschieden. — Durch Hydrothiongas wird der Borax in wässriger Lösung zersetzt. Wird eine mit Hydrothion gesättigte Boraxlösung mit dem doppelten Volum Weingeist vermischt, so wird kein Borax ausgeschieden; setzt man Aether zu der weingeistigen Flüssigkeit, bis sich zwei Schichten bilden, so enthält die untere Schwefelnatrium, die obere Boraxsäure. SCHWEIZER (*Ann. Pharm.* 76, 267). L.]

[d. *Vierfach*. Eine Lösung von gewöhnlichem Borax wird mit Salmiak gekocht im Verhältniss von 2 At. Borax auf 1 At. Salmiak; wenn die Lösung mäßig verdünnt erhalten wird, so entwickelt sich Ammoniak. Sobald seine Entwicklung aufhört, wird die Flüssigkeit filtrirt und langsam verdunstet. Es scheiden sich 2 Krystallkrusten aus, von denen die eine zu Boden fällt, die andere auf der Oberfläche schwimmt; beide haben gleichwohl gleiches Aussehen und chemische Eigenschaften. Sie sind entweder milchweiss oder durchsichtig und haben Glasglanz, beim Erhitzen blähen sie sich auf, aber nicht so stark als Borax. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sie sich in 5 oder 6 Theilen Wasser; eine solche Lösung gibt selbst mit verdünnten Säuren einen körnigen Niederschlag von Boraxsäure. Sie gibt mit allen Salzlösungen, welche mit Borax gefällt werden, Niederschläge, die in Farbe und Löslichkeit nicht wesentlich von dem durch Borax erhaltenen abweichen. Wie die letztere verlieren sie Säure beim Waschen mit Wasser.

	Berechnung.	BOLLEY.
NaO	31,2	11,92
4BO ³	139,2	53,46
10HO	90,0	35,61
	260,4	99,99

P. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 68, 122, 1848). W.]

e. *Sechsfach*? — Die wässrige Lösung des Boraxes, so lange mit Boraxsäure versetzt, bis sie nicht mehr Curcuma röthet, liefert beim Abdampfen und Erkalten Tafeln, von kühlendem, salpeterähnlichen Geschmacke, neutral gegen Pflanzenfarben, im Feuer unter Aufblähen und Verlust von Wasser und etwas Boraxsäure zu einem klaren Glase schmelzend. — Die Krystalle halten nach TUNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 8) 30 Proc. Wasser. — Fügt man zu der wässrigen Lösung von 3 At. Borax 2 At. Schwefelsäure, so röthet das Gemisch Lackmus nicht (hier musste 6fach-borax-

saures Natron entstehen: $3(\text{NaO}, 2\text{BO}^3) + 2\text{SO}^3 = \text{NaO}, 6\text{BO}^3 + 2(\text{NaO}, \text{SO}^3)$; bei 1 At. Schwefelsäure weiter röthet die Flüssigkeit Lackmus schwach, durch die jetzt völlig in Freiheit gesetzte Boraxsäure; bei 1 Tropfen weiter lebhaft durch die überschüssige Schwefelsäure. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 218). vgl. (I, 142, oben).

[89]

Natrium und Phosphor.

A. *Phosphornatrium*. — Verhält sich nach GAY-LUSSAC u. THE-
SARD wie Phosphorkalium. — Bleifarbig; verbrennt, an der Luft erhitzt,
zu phosphorsaurem Natron. H. DAVY. — Die sich beim Glühen des Natriums
mit verglaster Phosphorsäure erzeugende Verbindung verhält sich nach GAY-
LUSSAC u. THENARD wie die bei Anwendung des Kaliums erhaltene.

B. *Unterphosphorigsaures Natron*. — Man zersetzt unterphos-
phorigsauren Kalk durch kohlen-saures Natron, und lässt die wein-
geistige Lösung im Vacuum verdunsten. — Perlglänzende, wie es
scheint, rectanguläre Tafeln. — Entwickelt beim Glühen leicht ent-
zündliches Phosphorwasserstoffgas. Sehr zerfließlich, doch etwas we-
niger als das Kalisalz. H. ROSE. Löst sich auch in absolutem Weingeist
sehr leicht. DULONG.

C. *Phosphorigsaures Natron*. — Würfelähnliche Rhomboeder,
sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. DULONG. — Wässriges,
kohlen-saures Natron, durch reine phosphorige Säure neutralisirt und
im Vacuum zur Syrupdicke verdunstet, liefert einige Krystalle, die beim
Erhitzen Wasserstoffgas entwickeln. H. ROSE (*Pogg.* 9, 28). — FOURCROY
u. VAUQUELIN erhielten mit PELLETIER'S phosphoriger Säure und Natron ge-
schoben 4seitige Säulen, quadratische Blätter und federähnliche Krystalle, von
angenehm kühlendem Geschmack, welche 23,7 Natron, 16,3 phosphorige? Säure
und 60 Wasser enthielten, verwitterten, beim Erhitzen eine gelbe Flamme zeigten,
und sich in 2 Th. kaltem und fast eben so viel heissem Wasser auflösten.

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Natron*. — 1 At. Phosphor-
säure, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, oder mit überschüssigem
kohlen-sauren Natron geglüht, nimmt 3 At. Natron auf, und bildet Salz a;
aus wässrigem kohlen-sauren oder essigs-
sauren Natron nimmt es nur
2 At. Natron auf und bildet nebst 1 At. basischem Wasser das Salz b;
mit Kochsalz erhitzt, nimmt es blofs 1 At. Natron auf und bildet nebst
2 At. basischem Wasser das Salz c. GRAHAM.

a. *Drittel*. — Von THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 381; auch *Pogg.* 6, 80) als
phosphor-kohlen-saures Natron beschrieben. — 1 At. halbphosphorsaures
Natron, mit überschüssigem kohlen-sauren Natron geglüht, treibt 1 At.
Kohlensäure aus, eignet sich also noch 1 At. Natron an. MITSCHERLICH.
Das Salz entsteht auch, wenn man halb-pyrophosphorsaures Natron mit ätzendem
oder kohlen-saurem Natron glüht, oder blofs die gemischte Lösung zur Trockne
abdampft, während blofses Kochen mit Natronlauge, selbst mehrstündiges, das
pyrophosphorsaure Salz nicht verändert. GRAHAM. — Durch Glühen des kry-
stallisirten Salzes erhält man eine Masse, welche bei starker Glühhitze
nicht schmilzt, aber beim Glühen in Glas, gleich freiem Natron, dieses
angreift. GRAHAM.

Krystallisirtes. — Man fügt zu einer concentrirten Lösung des
gewöhnlichen halbphosphorsauren Natrons wenigstens [90] halb so viel
Natron, in Wasser gelöst, wie es enthält, dampft die Flüssigkeit bis zur
Bildung von Krystallhäuten ab, und lässt sie erkalten. Das Salz schieft
an, während die Mutterlauge fast blofs das etwa überschüssige Natron

enthält. Man löst die davon befreiten Krystalle schnell in der doppelten Menge heißen Wassers, filtrirt und lässt krystallisiren. GRAHAM. — Gerade abgestumpfte, dünne 6seitige Säulen mit 2 stumpfen und 4 minder stumpfen Winkeln. Im trocknen Zustande luftbeständig. GRAHAM. Von kühlendem, alkalischen Geschmacke. THOMSON. Sie schmelzen bei $76,7^{\circ}$. Sie verlieren beim Glühen in einer Platinretorte (um die Kohlensäure abzuhalten) 55,19 Proc. Wasser; behalten aber noch beinahe 1 Proc. Wasser zurück, welches sich größtentheils austreiben lässt, wenn man die Masse pulvert und wieder glüht; vollständig und leicht beim Glühen mit Bleioxyd, oder einfach phosphorsaurem Natron, wo der Gesamtverlust 55,99 bis 56,05 Procent beträgt. GERHARD fand (*J. de Pharm.* 12, 57), dass dies letzte Atom unter Erhitzung wieder aufgenommen wird, wenn die wasserfreie Verbindung mit Wasser behandelt wird, desshalb nimmt er für das Salz die Formel $3\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}^5 + \text{HO}$. W. 7 — Das in Wasser gelöste Salz geht an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure in halb-phosphorsaures oder in kohlen-saures Natron über, so wie auch andere noch so schwache Säuren das dritte Atom Natron entziehen. Es entwickelt aus salpetersaurem Ammoniak das Ammoniak. Es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von drittel-phosphorsaurem Silberoxyd, wobei die überstehende Flüssigkeit neutral erscheint. 1 Th. Krystalle löst sich bei $15,5^{\circ}$ in 5,1 Th. Wasser. GRAHAM.

Trocken.			Krystallisirt.			GRAHAM.
3 NaO	93,6	56,73	3 NaO	93,6	24,57	24,70
cPO ⁵	71,4	43,27	cPO ⁵	71,4	18,74	18,60
			24 HO	216	56,69	56,03
3 NaO, cPO ⁵	165	100,00	3 NaO, cPO ⁵ + 24 Aq	381	100,00	99,33

b. *Halb.* — Phosphorsaures Natron schlechtweg, *neutrales phosphorsaures Natron*, *Sal mirabile perlatum*, *Perlsalz*. — Findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn. — Man fügt zu der aus Bein-asche erhaltenen wässrigen Phosphorsäure (I, 579) in der Siedhitze so lange kohlen-saures Natron, als dieses noch Aufbrausen bewirkt, filtrirt vom phosphorsauren Kalk und Bittererde ab, kocht ein, und lässt krystallisiren. Um es völlig von Kalk und Bittererde zu befreien, dampft man seine mit kohlen-saurem Natron versetzte Lösung zur Trockne ab, löst auf, filtrirt und lässt krystallisiren. BERZELIUS. Der Phosphorsäure etwa beigemischte arsenige oder Arsen-Säure fällt vollständig mit dem Kalk nieder. ANTHON (*Repert.* 59, 338). — Man kennt das Salz blofs in Verbindung mit Wasser.

α. *Mit 1 At. basischem Wasser.* — Man erhitzt das Salz β oder γ bis zu 300° , CLARK, oder bringt es einige Tage ins Vacuum über Vitriolöl, v. BLÜCHER. — Weiße Masse, von schwach salzigem, nicht unangenehmen Geschmacke, die Veilchenfarbe grünend. — Schmilzt in der [91] Glühhitze zu halb-pyrophosphorsaurem Natron unter Verlust von 6,26 Proc. Wasser. CLARK (*Schw.* 57, 428).

Berechnung.			CLARK.
2 NaO	62,4	43,7	
HO	9	6,3	6,26
cPO ⁵	71,4	50,0	
2 NaO, HO, cPO ⁵	142,8	100,0	

β. Mit 1 At. basischem und 14 At. Krystall-Wasser. — Schiefst an, wenn man die wässrige Lösung bei 33° verdunsten und krystallisiren lässt. — Die Krystalle haben dieselbe Form, wie die des 15fach-gewässerten arsensauren Natrons, verwittern nicht an der Luft, und verlieren bei ungefähr 300° 47,63 und in der Glühhitze noch 3,47 Proc. Wasser. CLARK (*Ed. J. of Sc.* 14, 311; auch *Schw.* 57, 444).

	Berechnung.	CLARK.
2 NaO	62,4	23,21
cPO ⁵	71,4	26,56
HO	9	3,35
14 HO	126	46,88
2 NaO, HO, cPO ⁵ + 14 Aq	268,8	100,00
		100,00

γ. Mit 1 At. basischem und 24 At. Krystall-Wasser. —

Das phosphorsaure Natron der Pharmakopöen. — Man lässt die abgedampfte Lösung des Salzes in der Kälte krystallisiren. — Wasserhelle, schief rhombische Säulen; X-System 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 96, 97, 98, 99, 100 u. a. $i : t = 121^\circ 30'$; $l : a = 148^\circ 30'$; $l : z = 142^\circ 9'$; $l : f$ nach hinten $= 129^\circ 12'$; $i : h$ nach hinten $= 112^\circ 5'$; $u : u^1 = 67^\circ 50'$; $u : t = 123^\circ 55'$; $u^1 : m = 146^\circ 5'$; $u : h = 140^\circ 58'$. MITSCHERLICH. $l : t = 121^\circ 14'$; $l : f$ nach hinten $= 129^\circ 12'$; $i : h$ nach hinten $= 112^\circ 27'$; $u : u^1 = 67^\circ 30'$; $u : t = 123^\circ 45'$; $u^1 : m = 146^\circ 15'$. BROOKS (*Ann. Phil.* 22, 286). — Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Nach CLARK verwittern sie zwischen 11 und 17° zu Salz β. Nach GAY-LUSSAC verlieren sie in sehr trockner Luft 31,7 Proc., also etwas über die Hälfte des Wassers. Im Vacuum über Vitriolöl verlieren sie in 4 Tagen 59,84 Proc. (24 At.); hierauf im August der Luft dargeboten, ziehen sie wieder 34,61 Proc. (14 At.) an. v. BLÜCHER. — Sie schmelzen bei gelinder Wärme und verlieren bei ungefähr 300° 60,03 Proc. Wasser, dann in der Glühhitze unter Umwandlung in geschmolzenes halb pyrophosphorsaures Natron noch 2,49 Proc. CLARK. Das Salz, bis zum Schmelzen erhitzt, bleibt nach dem Erkalten lange flüssig, wird dann syrupartig, und gesteht endlich zu einer seidenglänzenden strahligen Masse. MARX.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron.	THE-NARD.	BERZE-LIUS.	CLARK.	GRA-HAM.	MALA-GUTI.	LONG-CHAMP.
2 NaO	62,4	17,39	17	17,67		
cPO ⁵	71,4	19,90	15	20,33		
HO	9	2,51		2,49		
24 HO	216	60,20		60,03		
γ.	358,8	100,00	100	100,00	100,0	99,76

Das Salz ist nach CLARK und GRAHAM: 2 NaO, HO, cPO⁵ + 24 Aq; nach MALAGUTI (*Compt. rend.* 15, 229; auch *J. pr. Chem.* 27, 51): 2 NaO, HO, cPO⁵ + 26 Aq. CLARK hatte seine Krystalle vor der Analyse [92] zwischen Filfspapier verkleinert und von anhängender Mutterlauge befreit. Vgl. LONGCHAMP (*Compt. rend.* 15, 65; auch *J. pr. Chem.* 27, 46).

[MARCHAND hat MALAGUTI's Angabe widerlegt. Auch das bei 0° anschießende Salz enthielt 24 At. Krystallwasser. (*J. pr. Chem.* 59, 129.) L.]

δ. Lösung. Das Salz γ löst sich in 4 Th. kaltem, in 2 Th. heissem Wasser. Die Lösung vermag viel kohlen-saures Gas zu verschlucken, braust dann mit stärkeren Säuren, und röthet ein wenig Lackmus, doch viel schwächer, als wässrige Kohlensäure. PAGENSTECHER, (*Repert.* 72, 318). Die Lösung, 3 Wochen lang in Glasgefäßen gekocht, greift sie ein wenig an, und liefert beim Abdampfen seidenglänzende Blättchen, die aber die Zusammensetzung des Salzes γ haben, und beim Umkrystallisiren die gewöhnlichen Krystalle desselben liefern. GRAHAM (*Pogg.* 32, 54). — Die

Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd drittel-phosphorsaures Silberoxyd unter Freiwerden von $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure. CLARK.

c. *Einfach*. — Meistens als *saures Salz* bezeichnet. — 1. Man fügt zu der Lösung von b so lange Phosphorsäure, bis das Gemisch nicht mehr den salzsauren Baryt fällt, dampft dieses bis auf einen kleinen Punkt ab und überlässt es zum Krystallisiren einige Tage sich selbst. MITSCHERLICH. Mischt man so viel Phosphorsäure zu wässrigem Natron, dass die Flüssigkeit weder sauer noch alkalisch reagirt, so krystallisirt daraus zuerst alkalisch reagirendes halb-, dann sauer reagirendes einfach-phosphorsaures Natron; mischt man das Natron mit überschüssiger Phosphorsäure, so lässt sich der Ueberschuss über 1 At. durch Weingeist entziehen, und es setzt sich das einfach-saure Salz als eine Flüssigkeit nieder, welche nach einiger Zeit krystallisch geseht. BERZELIUS.

[2. Wenn zu einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in Salpetersäure Weingeist gesetzt wird, scheidet sich einfach phosphorsaures Natron krystallisch aus und salpetersaures Natron bleibt in Lösung. A. SCHWARZENBERG. W.]

Krystallisirt, immer in Verbindung mit derselben Menge von Wasser, nach 2, wegen der Winkelverhältnisse nicht wohl auf einander zurückführbaren, Weisen, die beide dem 2 u. 2gliedrigen X-System angehören. 1) Gewöhnliche Art; Grundform eine gerade rhombische Säule: Fig. 61, 62, 63 u. a. Gestalten. $u^1 : u = 93^\circ 54'$; $p : u = 90^\circ$; $p : a = 125^\circ 25\frac{1}{2}'$; $p : y = 134^\circ 18'$ u. s. w. — 2) Zweite Art, die auch den Krystallen des doppelt-arsensauren Natrons zukommt; Grundform ein Rectangulär-Oktaeder: Fig. 54 (nie für sich vorkommend), 64 u. a. $u : u^1 = 78^\circ 30'$; $1 : 1 = 126^\circ 53'$; $1 : 11 = 161^\circ 34'$; $a : u = 125^\circ 18'$; $1 : u = 106^\circ 26'$ u. s. f. MITSCHERLICH. Bei schnellem Krystallisiren schuppige Krystalle. Röthet Lackmus. — Die Krystalle verlieren von ihren 4 At. Wasser bei 100° 2 At. Krystallwasser und behalten 2 At. basisches. Von diesem entweicht zwischen 190 und 204° das eine Atom, unter Rücklassung von einfach-pyrophosphorsaurem Natron, und zwischen 204 und 244° das letzte fast vollständig, während metaphosphorsaures Natron a bleibt; dieses verwandelt sich dicht unter der Glühhitze in metaphosphorsaures Natron b und in der Glühhitze in metaphosphorsaures Natron c. Bei raschem Erhitzen bis zu 204° kommen die Krystalle in eine halbe Schmelzung, verlieren unter Sieden 3 At. Wasser und werden zu einfach-pyrophosphorsaurem Natron. GRAHAM. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. — Die Lösung fällt das salpetersaure Silberoxyd gelb, als drittel-saures [93] Salz, jedoch unvollständig, wenn nicht die freiwerdende Salpetersäure durch Ammoniak neutralisirt wird. GRAHAM.

Bei 100° getrocknet.			GRAHAM.
NaO	31,2	25,87	84,7
cPO ⁵	71,4	59,20	
2HO	18	14,93	
NaO,2HO,cPO ⁵	120,6	100,00	100,0

Krystallisirt.			MITSCHERLICH, GRAHAM.
NaO	31,2	22,51	73,76
cPO ⁵	71,4	51,52	
4HO	36	25,97	
NaO,2HO,cPO ⁵ +2Ag	138,6	100,00	100,00

E. Pyrophosphorsaures Natron. — a. *Halb.* — Wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Glühen des gewöhnlichen halb-phosphorsauren Natrons D, b. Schmilzt in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glas, welches beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen eckigen Masse krystallisirt. Reagirt, in Wasser gelöst, alkalisch. CLARK. Liefert, mit der doppelten Kohlenmenge heftig geglüht, Phosphor. SAUSSURE. [Trägt hierzu die Kiesel Erde der Retorte bei?].

Das trockne Salz, in heissem Wasser gelöst, liefert beim Erkalten Krystalle, 10 At. Wasser haltend. CLARK. Auch ziehen 100 Th. desselben an der Luft in einigen Wochen 66,8 Th. (10 At.) Wasser an, dann nichts mehr, die im Vacuum über Vitriolöl wieder entweichen. v. BLÜCHER (*Pogg.* 50, 542). — X-Form 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 89. 1: m = 111° 48'; 1: a = 119° 36'; 1: f nach hinten = 118° 22'; 1: α = 123° 33'; 1: h = 103° 24'; m: f = 109° 50'; m: a = 121° 43'; m: h = 107° 30'; m: α, über a = 101° 51'. HÄIDINGER. — Die Krystalle verlieren ihr Wasser noch unter der Glühhitze bis auf eine Spur. CLARK.

Das Salz löst sich weniger leicht in Wasser, als das gewöhnliche halb-phosphorsaure Natron. Die Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weifs, ohne dass Salpetersäure frei wird. CLARK (*Ed. v. d. Sc.* 7, 298; auch *Schw.* 57, 421). Die in der Lösung enthaltene Pyrophosphorsäure wird nicht durch Kochen für sich, dagegen durch Kochen mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure schnell in gewöhnliche umgewandelt. STROMEYER. (*Schw.* 58, 132). — Das Salz, mit Wasser 3 Wochen lang in Glaskolben gekocht, zerfrisst das Glas stark und verwandelt sich unter Aufnahme von Alkali in gewöhnliches drittel-phosphorsaures Natron. GRAHAM.

Trocken.			Krystallisirt.			CLARK.
2 NaO	62,4	46,64	2 NaO	62,4	27,89	59,28
6 PO ⁵	71,4	53,36	6 PO ⁵	71,4	31,90	
			10 HO	90	40,21	
2 NaO, 6 PO ⁵	133,8	100,00	2 NaO, 6 PO ⁵ + 10 Aq	223,8	100,00	100,00

b. *Einfach.* — 1. Man setzt das gewöhnliche einfach phosphorsaure Natron, D, c, einige Stunden einer Hitze zwischen 190 und 204° aus, wobei es 3 At. Wasser verliert, [94] und 1 At. zurück behält, welches bei 235° noch nicht entweicht. [GRAHAM. — 2. A. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 2) stellt dieses Salz dar, indem er das krystallisirte oder geschmolzene halb-pyrophosphorsaure Natron in Essigsäure auflöst (wobei sich Kälte entwickelt), und Weingeist hinzufügt. Das einfachsaure Salz scheidet sich krystallinisch aus und wird mit Weingeist ausgewaschen, in der weingeistigen Flüssigkeit bleibt essigsaures Natron gelöst. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser löst. Wenn man eine Schicht Weingeist so auf die wässrige Lösung gießt, dass die beiden Flüssigkeiten sich langsam mischen können, so kann es in messbaren Krystallen erhalten werden. W.] — Die verwitterte Masse löst sich leicht in Wasser. Die Lösung reagirt sauer, und liefert beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine weisse zerreibliche Rinde. Sie fällt den salzsauren Baryt, und schlägt aus salpetersaurem Silberoxyd weisses pulvriges pyrophosphorsaures Silberoxyd nieder unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure. Bei Zusatz von Natronlauge liefert sie halbpypyrophosphorsaures Natron. GRAHAM.

	Berechnung.		GRAHAM.
NaO	31,2	27,95 }	91,98
δ PO ⁵	71,4	63,98 }	
HO	9	8,07 }	
NaO, HO, δ PO ⁵	111,6	100,00	100,00

F. *Metaphosphorsaures Natron*. — Je nach dem Hitzgrade, der bei seiner Bildung einwirkt, erscheint es in 3 verschiedenen Gestalten, welche bei gleicher Zusammensetzung ($\text{NaO}, \alpha\text{PO}^5$) verschiedene Eigenschaften besitzen, wie wenn ein allmäliger Uebergang aus Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure statt fände. [Vgl. I. S. 582 L.]

a. *Schwach erhitztes*. — Erhält man das einfach-pyrophosphorsaure Natron E, b (oder das gewöhnliche einfach-phosphorsaure Natron) einige Tage zwischen 205 und 244°, so behält es von den 26,24 Proc. Wasser blofs noch 2,73, und nahe bei 315° blofs noch 0,37 Proc. zurück. Der Rückstand löst sich bis auf 7 bis 18 Proc. von zugleich gebildetem Salz b in Wasser. Die filtrirte Lösung ist neutral, und trocknet beim Abdampfen, ohne Krystalle zu geben, zu einer weifsen Rinde ein, welche, bei 100° getrocknet, 10,36 Proc. Wasser hält. Die Lösung fällt salzsauren Baryt, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd unter Freimachung von Salpetersäure, und geht bei der Behandlung mit Natronlauge in krystallisirendes halb-pyrophosphorsaures Natron über. GRAHAM.

b. *Stärker erhitztes, unlösliches*. — Monometaphosphorsaures. Man erhitzt das Salz D, c oder E, b oder F, a einige Minuten lang nicht ganz bis zum Glühen. Bei langsamem Erhitzen erhält man ein dichtes, schweres Pulver, bei raschem, wodurch das Salz geschmolzen wird, eine harte schlackige Masse. Beide verhalten sich gleich; ihr Pulver löst sich auch in längerer Zeit fast gar nicht in kochendem Wasser. Säuren sind ohne Wirkung darauf, und wässrige Alkalien entziehen bei längerer Digestion nur einen Theil der Phosphorsäure. GRAHAM. Diese tritt als gewöhnliche an das Alkali. LIEBIG.

[MADRELL (*Mem. of Chem. Soc. of London* 3, 273) erhielt eine ähnliche Abänderung, indem er salpetersaures Natron mit syrupdicker Phosphorsäure glühte und alles Lösliche mit Wasser auswusch. Der Rückstand war wasserfrei und fast unlöslich in Wasser, löste sich aber leicht in concentrirten und verdünnten Säuren. W.]

c. *Gegliihtes*. — Hexametaphosphorsaures. Gewöhnliches, einfach-phosphorsaures Natron, bis zum Glühen erhitzt, geräth in Fluss, ohne das Glas anzugreifen, und gibt beim Erkalten ein wasserhelles [95] Glas von süßlichem, nicht saurem Geschmack, Lackmus röthend, an der Luft zerfließend, in Wasser ohne Wärmeentwicklung löslich. PROUST. [Bildet sich mit diesen Eigenschaften nur beim raschen Erkalten der geschmolzenen Masse. FLEITMANN. L.] Es löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Die saure Reaction der Lösung ist so schwach, dass 4,3 Th. trocknes kohlen-saures Natron, zu der Lösung von 100 Th. des geschmolzenen Salzes gefügt, ihr schon eine alkalische Reaction ertheilen. Die Lösung, bei 38° an der Luft verdunstet, wird klebrig und trocknet endlich zu einem durchsichtigen Gummi ein. Dieses im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, hält auf 102,6 Th. (1 At.) Salz 11,14 (1,23 At.) Wasser. Bei 204° einige Tage getrocknet, hält es zwar nur noch 8,44 Th. (also nicht ganz 1 At.) Wasser, zeigt sich aber in einfach-

pyrophosphorsaures Natron verwandelt. Die Lösung des geglühten Salzes ändert sich nicht bei längerem Aufbewahren, selbst nicht beim Kochen mit Natron; aber bei völligem Einkochen damit und stärkerem Erhitzen des Rückstandes im Sandbad entsteht gewöhnliches drittelphosphorsaures Natron. GRAHAM. (*Pogg.* 32, 56).

[2. Aus gewöhnlichem phosphorsauren Natron bereitetes pyrophosphorsaures Salz wird, mit gleichen Theilen Salmiak gemischt, schnell zum Rothglühen erhitzt; Ammoniak entweicht, und wenn der überschüssige Salmiak ausgetrieben ist, besteht der Rückstand aus einem Gemenge von metaphosphorsaurem Natron und Chlornatrium. Dies Gemenge wird mit Weingeist, der mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, gekocht, wodurch das Kochsalz aufgelöst wird und reines metaphosphorsaures Natron zurückbleibt. Das so erhaltene Salz schmilzt zu einem schönen durchsichtigen Glase, das an der Luft zerfließt. — Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron entwickelt beim Kochen mit Salmiak Ammoniak. JAMIESON (*Ann. Pharm.* 59, 350, 1846).

d. *Trimetaphosphorsaures*. — Man setzt Phosphorsalz einer langsam und regelmäsig zunehmenden Hitze aus, löst den Rückstand in Wasser und dampft ab bis zum Krystallisationspunct. — [Bei sehr langsamem Erkalten des geschmolzenen Salzes F. c, erhält man eine schöne krystallische Substanz. Löst man sie in einer geringen Menge warmen Wassers, so theilt sich die Flüssigkeit in der Ruhe in zwei Schichten, deren gröfsere das krystallisirbare Salz enthält. L.] — Die schönsten Krystalle entstehen, wenn man die kaltgesättigte Lösung in einem flachen Gefäfs bei 30° an der Luft stehen lässt. Das Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen. $a : b = 120^\circ$, $a : c = 73^\circ 30'$, $b : c = 84^\circ 30'$. Die Krystalle enthalten 4 At. Wasser. — Das Salz löst sich in 4,5 Th. kaltem Wasser, hat einen salzigen, kühlen Geschmack und bleibt lange Zeit in kalter wässriger Lösung unverändert. unlöslich in absolutem Weingeist, selbst in verdünntem Weingeist sehr schwer löslich. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 304).

	Berechnung.		MADDELL. FLEITMANN u. HENNEBERG.	
NaO	31,2	30,1	30,117	
aPO ⁵	71,4	69,9	69,583	70,18
NaO, aPO ⁵	102,6	100,0	100,000	

[e. *Dimetaphosphorsaures*. Durch Behandlung des Kupfersalzes mit Einfachschwefelnatrium in der Wärme. In der Kälte findet keine merkliche Einwirkung statt; bei einer Temperatur, welche noch unter dem Siedpuncte liegt, geht die Umsetzung mit Leichtigkeit vor sich; beim freiwilligen Verdunsten der vom gebildeten Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit erhält man das Salz in Krystallen. Diese werden in Waseer gelöst und die Lösung allmällig mit dem gleichen Volum Weingeist vermischt, wodurch sich das Salz in langen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallen ausscheidet. Diese enthalten 4 At. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen. — Unlöslich in starkem und verdünntem Weingeist, löst sich in 7,2 Th. heifsem oder kaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral, hält sich in der Kälte Monate lang ohne Umsetzung. Beim Kochen tritt erst nach längerer Zeit saure Reaction und Umwandlung in gewöhnlich phosphorsaures Natron ein,

ohne Bildung einer Zwischenstufe. — Bei anfangender Glühhitze schmilzt es und liefert nach schnellem Abkühlen das Salz F, c. FLEITMANN (*Pogg.* 87, 246).

	Berechnung.		FLEITMANN.
2 NaO	62,4	25,62	25,58
2 aPO^5	142,8	59,50	59,18
4 HO	36,0	14,88	15,44
2 NaO, 2 aPO^5 + 4 Aq	241,2	100,00	100,00

f. *Tetrametaphosphorsaures Natron*. — Man zersetzt das feingepulverte Bleisalz durch Einfach-Schwefelnatrium. Unter Wärmeentwicklung schwillt die Mischung bedeutend auf und bildet einen fest zusammenhängenden, durch das gebildete Schwefelblei schwarz gefärbten elastischen Kuchen, der mit vielem Wasser eine schleimige Lösung gibt, die sich sehr schwer filtriren lässt. Aus einer sehr verdünnten Lösung durch Weingeist gefällt, bildet es eine farblose, dem Kautschuk sehr ähnliche, Masse. Die Lösung reagirt neutral und trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, rissigen, nicht hygroscopischen Masse ein. — Enthält 2 At. Wasser. — FLEITMANN (*Pogg.* 78, 384).

Die Verbindungen $6Na, 4aPO^5$ und $6NaO, 5aPO^5$ erhält man, wenn Mischungen von NaO, aPO^5 mit $3NaO, PO^5$ oder $2NaO, bPO^5$ in den entsprechenden Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Die erste Verbindung entsteht, wenn man $(6NaO, 6PO^5) + (6NaO, 2PO^5)$ d. h. 187,27 Th. metaphosphorsaures und 100 Th. drittelphosphorsaures Natron oder $6NaO, 6PO^5 + 2(6NaO, 3PO^5)$ d. h. 76,87 Th. metaphosphorsaures und 100 Th. wasserfreies pyrophosphorsaures Natron zusammenschmilzt. L.]

Die zweite Verbindung wurde auf ähnliche Weise erhalten, indem man $2(6NaO, 6PO^5)$ mit $(6NaO, 3PO^5)$ d. h. 307,5 Th. metaphosphorsaures mit 100 Th. pyrophosphorsaurem Natron schmolz. Mit den Lösungen dieser Salze können die entsprechenden Verbindungen der Erden dargestellt werden und ebenfalls die Verbindung $(4NaO, 2HO, 4PO^5)$, indem man das wasserfreie Salz in Essigsäure löst und mit Weingeist fällt. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 324). Es muss indessen bemerkt werden, dass die Existenz dieser neuen Salze, [auf welche FLEITMANN u. HENNEBERG die Annahme fernerer Modificationen der Metaphosphorsäure stützen, L.] nicht hinreichend festgestellt ist; LAURENT u. GERHARD sind um so mehr geneigt, die neuen Salze als Gemenge der schon bekannten halb- und einfach-phosphorsauren Verbindungen anzusehen, als bei HENNEBERGS u. FLEITMANN'S Analysen der Wassergehalt nur aus dem Verlust bestimmt wurde und die Abwesenheit von Natron in den Niederschlägen nicht nachgewiesen wurde. (*Compt. rend.* 1, 12, 1849). W.]

Natrium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefel-Natrium*. — Natrium und Schwefel vereinigen sich bei dem Erwärmen unter lebhafter Feuerentwicklung. H. DAVY; GAY-LUSSAC u. THENARD (auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, WINKELBLECH). — 1. Durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohle erhält man eine fleischrothe, durchscheinende, in der Glühhitze verdampfbare Masse, welche, an der Luft erhitzt, allmählig zu schwefelsaurem Natron verbrennt, und sich in Wasser unter Erhitzung

auflöst. BERTHIER. Nach GAY-LUSSAC bleibt hier, selbst bei heftiger Glühhitze, $\frac{1}{6,7}$ des Natrons unreducirt, so dass das reducirt Natrium mit etwas mehr als 1 At Schwefel verbunden ist. — 2. Trocknes Hydrothiongas, über grobzerstossenes Natronhydrat geleitet, wird reichlich absorbirt unter Bildung einer fleischrothen Masse und unter einer Wärmeentwicklung, die über 100° geht, wodurch das gebildete Wasser und das des Hydrats zum Theil verdampft wird. KIRCHER (*Ann. Pharm.* 31, 339). — [Beim Schmelzen von Natronhydrat mit Schwefel entsteht Einfach-Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron, wie es der Fall beim Kalk ist; aber die zur Entstehung der Natronverbindung erforderliche Temperatur ist 275° , etwas darüber erleidet sie eine Zersetzung. FORDOS u. GÉLIS. W.] — Im schmelzenden Zustande greift das Schwefelnatrium das Glas an und färbt sich gelb. BERZELIUS.

Durch Auflösen des Einfach-Schwefelnatriums in Wasser oder durch halbe Sättigung der Natronlauge mit Hydrothion (II, 29, oben) erhält man eine farblose Lösung von Einfach-Schwefelnatrium oder *Einfach-Hydrothion-Natron*, welche, bei abgehaltener Luft abgedampft und erkältet, farblose Krystalle liefert; lange rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, VAUQUELIN, BERZELIUS, Oktaeder, VAUQUELIN, KIRCHER. L'HERMINA (*J. polytechn.* 11, 337) erhielt schiefe rhombische Säulen, *Fig.* 85, ohne a- und f-Flächen; i: Kante zwischen u^1 und $u = 104^\circ$; $u^1:u = 110^\circ$; $u^1:t = 125^\circ$. [96] Die Verbindung schmeckt zuerst etwas hepatisch, dann ätzend alkalisch und sehr bitter, und röthet Curcuma. BERZELIUS. In einer Retorte geschmolzen, verwandeln sich die Krystalle unter Entwicklung von Wasser in trocknes Einfach-Schwefelnatrium. An der Luft werden sie feucht, ohne zu zerfließen, und verwandeln sich in schwefelsaures Natron. BERZELIUS. Die wässrige Lösung gibt an der Luft zur Hälfte unterschwefligsaures, und zur Hälfte 6fach-gewässertes kohlenensaures Natron. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 441). — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist, der es daher aus der concentrirten wässrigen Lösung zum Theil fällt. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 437).

	Oktaeder.	KIRCHER.		Oder:		
Na	23,2	19,30	19,30	NaO	31,2	25,96
S	16	13,31	13,85	HS	17	14,14
9 HO	81	67,39	67,10	8 HO	72	59,90
NaS, 9 Aq	120,2	100,00	100,25	NaO, HS + 8 Aq	120,2	100,00

B. *Hydrothion-Schwefelnatrium*. — Natrium, in Hydrothiongas erhitzt, nimmt unter Feuerentwicklung den Schwefel aus soviel Maassen desselben auf, als das Natrium Wasserstoffgas mit Wasser entwickelt haben würde; außerdem absorbirt es noch $\frac{1}{3}$ von diesem Volumen unzersetztes Hydrothiongas. Die Verbindung entwickelt mit wässrigen Säuren $\frac{4}{3}$ soviel Hydrothiongas, als das angewandte Natrium Wasserstoffgas entwickelt haben würde. GAY-LUSSAC u. THENARD. Die Verbindung bestände demnach aus 3 At. Natrium auf 4 Schwefel und 1 Wasserstoff; wahrscheinlicher aus 1 At. Natrium, 2 Schwefel und 1 Wasserstoff.

Sättigt man Natronlauge mit Hydrothiongas, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, als *wässriges Hydrothion-Schwefelnatrium* oder als *Zweifach-Hydrothion-Natron* zu betrachten. Sie liefert farblose, zerfließliche, auch in Weingeist lösliche Krystalle. BERZELIUS. Sie liefert

keine Krystalle. Beim Kochen verliert sie die Hälfte des Hydrothions, worauf beim Erkalten gewässertes Einfach-Schwefelnatrium anschiesst. GUÉRANGER (*J. Chim. med.* 15, 49).

Das Natrium ist auch mit mehr als 1 At. Schwefel verbindbar, und zwar wahrscheinlich, wie beim Kallium, höchstens mit 5. Beim Glühen von trockenem kohlen-sauren Natron mit gleichviel Schwefel erhält man eine *Natronschwefelleber*, welche, den Versuchen von VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 32) zufolge, als ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit Vierfach-Schwefelnatrium zu betrachten sein möchte. Die Masse, mit sehr entwässertem Weingeist behandelt, löste sich mit Zurücklassung von schwefelsaurem Natron auf, und gab theils gelbe, undurchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln, theils gelbe, durchsichtige Würfel.

Die wässrige Lösung des Mehrfach-Schwefelnatriums ist gelb, zeigt dieselben Verhältnisse, wie die des Mehrfach-Schwefelkalliums, und es lässt sich darin hydrothioniges Natron annehmen.

C. *Unterschwefligsaures Natron.* — 1. Man sättigt [97] kochende Natronlauge mit Schwefel und fügt diese zu einer ganz neutralen Lösung des schwefligsauren Natrons, bis das Gemisch deutlich gelb gefärbt erscheint. Man filtrirt, dampft ab und erkaltet, und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden Schwefelnatrium. A. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 94). — 2. Man leitet durch Natronlauge, welche in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt wurde, so lange schwefligsaures Gas, bis eine filtrirte Probe nur noch blassgelb, aber nicht ganz farblos erscheint, weil etwas Schwefelnatrium in der Flüssigkeit sich an der Luft vorzugsweise oxydirt und dadurch die zerstörende Wirkung der Luft auf das unterschwefligsaure Natron abhält, dampft das Filtrat rasch zur Syrupdicke ab, filtrirt nochmals, falls dies nöthig ist, schüttelt 1 Maafs der Flüssigkeit mit $\frac{1}{2}$ Maafs Weingeist gut durcheinander, und stellt das Ganze in die Ruhe. Unter der gelben weingeistigen Schicht, welche das Schwefelnatrium enthält, schießt aus der wässrigen das unterschwefligsaure Natron in großen farblosen Krystallen an. CAPAUN (*J. pr. Chem.* 21, 310). — 3. Man glüht 2 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 1 Th. Kohle, kocht die erkaltete Masse, welche Schwefelnatrium hält, mit Wasser und 1 Th. Schwefel, setzt das Filtrat, nachdem es hinreichend concentrirt wurde, in einer Schale der Luft aus, und reinigt die erhaltenen Krystalle vom beigemengten Schwefel durch Umkrystallisiren. Erfordert längere Zeit. CAPAUN. — 4. Man sättigt wässriges schwefligsaures Natron bei abgehaltener Luft mit Schwefel, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Die Flüssigkeit setzt schnell Schwefel ab, und liefert vorzüglich schwefelsaures Natron. CAPAUN. [5. Man mischt 11 $\mathcal{B}$ möglichst vollkommen getrocknetes reines krystallisirtes kohlen-saures Natron innig mit 5 Unzen reinem Schwefel und erhitzt das Gemenge in einer Glas- oder Porcellanschale allmählig auf den Schmelzpunkt des Schwefels und erhält es, unter fortwährendem Umrühren, einige Zeit in dieser Temperatur, so dass jedes Theilchen mit der Luft in Berührung kommen kann. Das anfangs gebildete Schwefelnatrium nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich unter schwachem Erglühen in unterschwefligsaures Natron. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, einige Zeit mit Schwefel gekocht, filtrirt und zum Krystallisiren eingedampft. Man erhält auf diese Weise sehr schöne und reine Krystalle. Wenn eine zu starke Hitze angewendet wird, so verbrennt ein Theil des Schwefels und kohlen-saures Natron bleibt unzersetzt; in diesem Falle muss das Salz umkrystallisirt werden. WALCHNER (*Ann. Pharm.* 46, 235).

Krystallisirt nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 140) aus der heissen wässrigen Lösung ohne Krystallwasser; schieft aus der minder concentrirten beim Abkühlen in grossen wasserhellen schiefen Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems an. Ungefähr *Fig.* 87, aber zwischen den 2 u-Flächen noch 2 z-Flächen; $l : \text{Axe} = 76^\circ 2'$; $l : a = 165^\circ 5'$; $l : t = 90^\circ$; $a : t = 104^\circ 55'$; $u^1 : t = 124^\circ 15'$; $u : z = 164^\circ 30'$; $z : z = 142^\circ 24'$. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 3, 353; *Compt. rend.* 13, 873). Die 1-Fläche steht schief auf den scharfen Seitenkanten, welche abgestumpft sind. RAMMELSBURG. Geruchlos, schmeckt kühlend, hinterher bitter, schwach alkalisch und schweflig. VAUQUELIN (*Scher. J.* 8, 170). Reagirt nicht alkalisch; luftbeständig. CHAUSSIER (*Scher. J.* 8, 470). — Das krystallisirte Salz schmilzt in der Hitze und bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig; bei vorsichtigem Erhitzen verliert es ohne Zersetzung 35,97 Proc. Wasser, RAMMELSBURG; bei stärkerem entwickelt es etwas Schwefel und lässt ein bräunliches Gemisch von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron. VAUQUELIN, RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 298). Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme. CHAUSSIER. — Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. — [98] Die wässrige Lösung setzt in verschlossenen Gefässen so lange Schwefel ab, bis blofs schwefligsaures Natron übrig ist; bei Luftzutritt oxydirt sich das gelöste Salz unter Schwefelabsatz zu schwefelsaurem Natron. CAPAUN.

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
NaO	31,2	25,12	24,96
S ² O ²	48	38,65	
5 HO	45	36,23	35,97
NaO, S ² O ² + 5 Aq		124,2	100,00

Die wässrige Lösung von 2 At. unterschwefligsaurem Natron löst 1 At. Iod ohne Färbung und ohne Störung der Neutralität auf, und hält jetzt 1 At. Iodnatrium und 1 At. einer Verbindung von 1 At. Natron mit einer neuen Säure des Schwefels (*Acide hyposulfurique bisulfurée*, etwa *Tief-Schwefelsäure*?), welche auf 4 At. Schwefel 5 Sauerstoff hält ($2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + \text{J} = \text{NaJ} + \text{NaO}, \text{S}^4\text{O}^5$). Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz in niederfallenden Schwefel, entweichende schweflige Säure und gelöst bleibendes schwefelsaures Natron. FORBOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 15, 920).

[D. *Pentathionsaures Natron.* — (Siehe Pentathionsäure.) $\text{NaO}, \text{S}^5\text{O}^5$. Eine unbeständige, nur in Lösung bekannte Verbindung.

E. *Tiefschwefelsaures Natron.* — $\text{NaO}, \text{S}^4\text{O}^5$. (Siehe oben.) KESSLER (*Pogg.* 74, 249) stellt dieses Salz dar, indem er eine neutrale Lösung von Chlorkupfer in unterschwefligsaures Natron tröpfelt, bis ein Niederschlag erscheint und darauf Weingeist zusetzt. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser, indem sich Schwefel ausscheidet und schweflige Säure entweicht.

F. *Niederschwefelsaures Natron.* — $\text{NaO}, \text{S}^3\text{O}^5$. Darstellung wie die der Kaliverbindung. W.]

G. *Schwefligsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Wird wie das schweflige Kali erhalten. Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — Wasserhelle, gedrückte 4seitige und 6seitige Säulen, mit 2 Flächen zugescharft; von frischem, hintennach schwefligem Geschmack; geröthetes Lackmuspapier bläueud. — Enthält nach FOURCROY u. VAUQUELIN 18,8 Natron, 31,2 schweflige Säure und 50 Wasser. — Zerfällt an der Luft allmählig zu schwefelsaurem Natron. — Schmilzt im Feuer, verliert Wasser und Schwefel, und wird zu schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Basis. — Löst sich in 4 Th. kaltem Wasser unter Kälteerzeugung, in weniger als gleichen Theilen kochendem Wasser auf.

FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 24, 264; auch *Crell Ann.* 1800, 2, 405). — [MUSPRATT erhielt dies Salz mit 10 At. Wasser, entsprechend der Zusammensetzung des kohlensauren Salzes. W.] — Ist bei 33° am löslichsten in Wasser, in heißerem weniger. MITSCHERLICH.

b. *Zweifach*. — Man sättigt wässriges kohlensaures Natron mit schwefligsaurem Gas. Krystallisirbar; röthet nicht Lackmus. GAY-LUSSAC u. WELTER.

[Auf ähnliche Weise von MUSPRATT in trüben Krystallen erhalten. Wurde als körnige Masse durch Weingeist aus einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron gefällt. In Wasser weniger löslich als zweifach kohlensaures Natron; reagirt sauer und schmeckt unangenehm nach schwefliger, Säure entwickelt schweflige Säure an der Luft. Beim Erhitzen verknistert es und wird in schwefelsaures Natron und freien Schwefel zersetzt.

Berechnung.			MUSPRATT.	Berechnung.			MUSPRATT.
NaO	31,2	20,41	20,46	NaO	31,2	29,96	29,04
SO ²	32,0	20,90	20,47	2 SO ²	64,0	61,42	60,20
10 HO	90,0	58,69	59,07	HO	9,0	6,62	10,76
a	153,2	100,00	100,00	b	104,2	100,00	100,00

W.]

H. *Unterschwefelsaures Natron*. — Man fällt in der Siedhitze wässrigen unterschwefelsauren Baryt durch kohlensaures Natron, filtrirt und dampft ab. — Grofse wasserhelle Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig. 77*, jedoch ohne t- und n-Flächen; l : a = 152° 54'; l : t = 121° 6'; a : a = 125° 18'; a : u = 130° 9'; u : u = 90° 38'; u : m = 135° 12'. Die Krystalle schmecken eigenthümlich, bitter, sind luftbeständig, verknistern gelinde beim Erhitzen, und lassen nach dem Glühen 58,24 Proc. schwefelsaures Natron. Sie lösen sich in 2,1 Th. Wasser von 16°, in 1,1 kochendem; die Auflösung erleidet durch Kochen keine Zersetzung. Nicht in Weingeist löslich. HEEREN (*Pogg.* 7, 76).

[99]

Krystallisirt; nach HEEREN.

NaO	31,2	25,74
S ² O ⁵	72	59,41
2 HO	18	14,85
NaO, S ² O ⁵ + 2Aq	121,2	100,00

I. *Schwefelsaures Natron*. — a. *Einfach*. — *Glaubersalz, Sal mirabile Glauberi*. Findet sich im wasserfreien Zustande in der Sonnenwärme ausgewittert als *Thenardit*, im gewässerten im Seewasser, in Salzsoolen und vielen andern Mineralwassern. — 1. Durch Abdampfen und Erkalten gewisser Mineralwasser. — 2. Viele Salzsoolen, und Mutterlaugen des Kochsalzes geben in der Frostkälte Krystalle von Glaubersalz, sie mögen dieses gebildet enthalten, oder statt dessen Kochsalz und Bittersalz, die sich in der Kälte durch doppelte Affinität zersetzen (I, 123); auf diese Weise verhält sich auch die Mutterlauge des Seesalzes. Auch tritt vieler Pfannenstein, durch kaltes Wasser von Kochsalz befreit, an kochendes Glaubersalz ab. — 3. Man erhitzt Kochsalz mit Schwefelsäure und gewinnt dabei zugleich Salzsäure. — 4. Aus dem Rückstande von der Chlorbereitung mit Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein. Man glüht einen Theil des Rückstandes mit Kohle, zieht mit Wasser das erzeugte Schwefelnatrium aus, und fällt mit diesem aus der Lösung des ungeglühten Theils das Mangan. — 5. Man setzt die Lösung von Kochsalz

und schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenoxyd der Frostkälte aus, bei welcher das Glaubersalz anschiefst, oder glüht das Gemisch, wobei sich das Chloreisen theils verflüchtigt, theils durch den Sauerstoff der Luft in Chlor und Eisenoxyd zersetzt. — 6. Nebenproduct bei der Bereitung des Salmiaks (1, 899), der Magnesia alba und bei der Amalgamation der Silbererze. — 7. Lässt sich aus mancher Glasgalle ausziehen, wenn natürliche oder künstliche Soda zur Glasbereitung angewandt wurde. — 8. Durch Auslaugen der Asche von *Tamarix gallica*.

Man erhält das Salz als wasserfreie Masse durch Verwitternlassen oder Glühen des 10fach-gewässerten, oder nach FARADAY (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 223) in wasserfreien Krystallen durch Abdampfen der wässrigen Lösung noch ziemlich weit unter 100° , nach MITSCHERLICH noch bei 40° .

Das wasserfreie Salz erscheint in Krystallen des 2 u. 2gliedrigen Systems; rhombisches Oktaeder. *Fig.* 59, zum Theil noch mit i-Fläche (von t zum Scheitel). $a : a^{11} = 135^{\circ} 41'$; $a : a^1 = 123^{\circ} 43'$; $a^1 : a^{11} = 104^{\circ} 18'$; $u^1 : u = 129^{\circ} 21'$; $a^1 : t = 134^{\circ} 19'$; $u : t = 125^{\circ} 19\frac{1}{2}'$; leicht spaltbar nach t und a. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 138; 25, 301). Der Thenardit von Aranjuez hat dieselbe Gestalt; $u^1 : u$ ungefähr $= 125^{\circ}$. CASASECA u. CORDIER (*Ann. Chim. Phys.* 32, 308). THOMSON (*Ann. Phil.* 28, 401) erhielt rhombische Oktaeder, bei welchen $a : a^1 = 75^{\circ}$ und $a : a^{11} = 140^{\circ}$. — Die Krystalle sind durchscheinend. Das geschmolzene Salz gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallisch blättrigen [100] Masse. Spec. Gew. der Krystalle 2,73 CORDIER, 2,645 THOMSON; des nach dem Schmelzen erstarrten Salzes 2,6313 KARSTEN. Die Krystalle beschlagen sich an der Luft durch Anziehen von Wasser. Das Salz kommt bei starker Rothglühhitze in dünnen Fluss. Es schmeckt bitterlich salzig, und, im gewässerten Zustande versucht, zugleich kühlend. Es reagirt nach MORVEAU auf Fernambuk, nicht auf Curcuma, alkalisch. — Wird durch Glühen mit Kohle zu Einfach-schwefelnatrium. Seine Lösung wird durch Kalkmilch nur unvollständig in Gyps und Natron zersetzt. SCHEELÉ (*Opusc.* 2, 170), GREN (*Crell Ausw. d. n. Entdeck.* 8, 111). Sie liefert mit Chlorkalium oder salpetersaurem Kali schwefelsaures Kali. KARSTEN. Salzsaures Gas wirkt nicht auf das trockne Salz; wässrige Salzsäure zersetzt es in Chlornatrium und 2fach-schwefelsaures Natron. KANE.

	Wasserfrei.		BERZELIUS.	LONG-CHAMP.	KIRWAN.	WENZEL.	DALTON.	BÉRARD.
NaO	31,2	43,82	43,72	43,86	44	44,3	45,2	47,22
SO ³	40,0	56,18	56,28	56,14	56	55,7	54,8	52,78
NaO, SO ³	71,2	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser:

a. *Achtfach-gewässertes*. — Schiefst aus dem geschmolzenen 10fach-gewässerten Salze bei $+ 12^{\circ}$ an, ziz; dessgl. aus einer Lösung desselben in $\frac{1}{2}$ Th. Wasser bei $+ 7^{\circ}$ und darüber, wenn die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäße ruhig bleibt. ziz, FARADAY. vgl. (I, 10). — Doppelt 4seitige Pyramiden, oder länglich 4eckige Tafeln mit zugeschärften Kanten, ziz; 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, FARADAY; durchsichtig; viel härter, als das 10fach-gewässerte Salz. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 19, 152; auch *Pogg.* 6, 82). So wie aus der übrigen Flüssigkeit bei Bewegung, Luftzutritt u. s. w. das 10fach-gewässerte Salz anschiefst, so werden die Krystalle des 8fach-gewässerten weifs

und undurchsichtig; selbst wenn man die überstehende Flüssigkeit mit warmem Wasser mischt, dies Gemisch abgießt, und die Krystalle mit einem Stabe loszumachen sucht, so verbreitet sich die Undurchsichtigkeit vom Punkte der Berührung aus strahlig durch die ganze Krystallmasse, die sich dabei erwärmt, und inwendig und auswendig ganz trocken wird, wahrscheinlich durch Bildung 10fach-gewässerten Salzes. Ziz (*Schw.* 15, 166).

Ein erhitzter Stab übt diese Wirkung nicht aus. Lässt man ihn in einem verschlossenen Gefäße erkalten, so behält er diese Eigenschaft 10 bis 12 Tage lang. LORWEL (*Ann. Chim. Phys.* 29, 62). L.]

8fach-gewässert.		FARADAY.		ZIZ.	
NaO,SO ³	71,2	49,72	50	45 bis	50
8 HO	72	50,28	50	55 „	50
NaO,SO ³ + 8Aq	143,2	100,00	100	100 bis	100

β. *Zehnfach-gewässertes.* — Diese gewöhnlichen Krystalle des Glaubersalzes bilden sich aus einer verdünnten Lösung in größerer Kälte. X-System 1 u. 2gliedrig; *Fig.* 119; $l : t = 107^\circ 44'$; $l : a = 133^\circ 18'$; $l : u$ oder $u^1 = 101^\circ 20'$; $l : f$ nach hinten $= 130^\circ 45'$; $u : u^1 = 80^\circ 24'$; $u : t = 130^\circ 12'$; $u : v = 162^\circ 38'$; $u : m = 139^\circ 48'$. [101] BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 21). vgl. PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* 78, 354). Die Krystalle sind sehr grofs, durchsichtig, und von 1,35, THOMSON, spec. Gewicht. — Sie verwittern an der Luft und verlieren alles Wasser. GAY-LUSSAC. Sie verwittern völlig in einer Luft von $14,5^\circ$, deren Dampfpunct bei $9,5^\circ$ liegt, aber nicht mehr bei einem Dampfpunct über 10° , H. WATTSON; auch verlieren sie alles Wasser im Vacuum über Vitriolöl und ziehen an der Luft keins mehr an, v. BLÜCHER. Das völlig verwitterte Salz schwillt in sehr feuchter Luft zum Dreifachen auf, und verwandelt sich dann in eine Krystallmasse von gewöhnlichem Glaubersalz mit einem kleinen Ueberschuss von Wasser. GRAHAM (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 557). In völlig mit Wasser gesättigter Luft zerfließt sogar das verwitterte Salz in 80 Tagen vollständig. R. BRANDES (*Schw.* 51, 430). — Die Krystalle kommen bei gelinder Wärme dem gröfsern Theil nach in Fluss, indem dieser dem andern Theil, der sich wasserfrei ausscheidet, Wasser entzieht, und eine Lösung bildet, welche nach FARADAY bei $82,2^\circ$ auf 1 At. trocknes Salz 18 At. Wasser zu enthalten scheint. Nach BRANDES u. FIRNHABER beginnt die Schmelzung bei 31° und ist bei $37,5^\circ$ möglichst vollständig. Das sich dabei in fester Gestalt ausscheidende Salz hält um so weniger Wasser, je höher die Temperatur; das sich bei $37,5^\circ$ ausscheidende Salz hält 43, bei 50° bis 62° 35, bei 75° 20,7 und bei 100° 14,5 Proc. Kalter Weingeist entzieht den gepulverten Krystallen kein Wasser, aber bei $37,5^\circ$ lassen 2 Th. Weingeist, auf 1 Th. der Krystalle wirkend, ein Salz, welches nur 32,5 Proc. Wasser hält. BRANDES u. FIRNHABER.

10fach-gewässert.			BERG-MANN.	KIRWAN.	BERZELIUS.	WENZEL.	BUCHOLZ.	BRANDES u. FIRNHABER.
NaO	31,2	19,35	15	18,48	19,24	19,5	20	19,1
SO ³	40	24,82	27	23,52	24,76	24,3	23	24,4
10 HO	90	55,83	58	58,00	56,00	55,2	57	56,5
NaO,SO ³ + 10Aq	161,2	100,00	100	100,00	100,00	99,0	100	100,0

γ. *Wässrige Lösung.* 1 Th. 10fach-gewässertes Salz braucht zur Lösung 8,22 Th. Wasser bei 0° , 2,08 Th. bei 18° , 1 Th. bei 25° , 0,37 Th. bei 32° , 0,31 Th. (die kleinste Menge) bei 33° und 0,38 Th. bei $50,4^\circ$. GAY-LUSSAC. Bei 33° kommen 15,5 At. Wasser auf 1 At. trocknes Salz. — 1 Th. krystallisiertes Salz löst sich bei $7,5^\circ$ in 6,1, bei $12,5^\circ$ in 3,44, bei

18,75° in 2,41, bei 25° in 0,7, bei 31,25° in 0,21, bei 37,5° in 0,34, bei 43,75° in 0,38, bei 50° in 0,39, bei 56° in 0,4, bei 62,5° in 0,45, bei 69° in 0,41, bei 75° in 0,42, bei 81° in 0,46, bei 87° in 0,45, bei 94° in 0,44 und bei 100° in 0,41 Th. Wasser. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 151). 1 Th. krystallisirtes Salz löst sich bei 20° in 1,724 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,1259 spec. Gew. KARSTEN. Die bei 33° gesättigte Lösung setzt bei 100° Krystalle des wasserfreien Salzes ab. FARADAY, HÄIDINGER, MITSCHERLICH. Nach BRANDES u. FIRNHABER hält das niederfallende Salz noch 27,8 Proc. Wasser. Nach ihnen fällt aus der kalt gesättigten Lösung Weingeist 10fach-gewässertes Salz. — Tabelle über spec. Gewicht, Procentgehalt und Siedpunct der Lösung von BRANDES u. GRÜNER (*Br. Arch.* 22, 148).

Ein noch genauer zu prüfendes, *anderthalb-schwefelsaures* Natron, aus dem Rückstande von der Salzsäurebereitung in rectangulären Säulen [102] krystallisirend und kein Wasser haltend, beschreibt THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 436; auch *Pogg.* 6, 80).

b. *Zweifach*. — Wird trocken erhalten durch Erhitzen von 10 Th. trockenem einfach-schwefelsauren Natron mit 7 Th. Vitriolöl, bis das Gemisch bei dunkler Glühhitze ruhig fließt. BERZELIUS. — Wird in wasserhaltenden Krystallen erhalten durch Auflösen dieser Masse in der doppelten Menge heißen Wassers, und Erkalten, BERZELIUS, oder durch Auflösen von Glaubersalz in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Erkalten. THOMSON. Man muss in der Wärme krystallisiren lassen, denn in der Kälte schießt auch bei großem Ueberschuss von Schwefelsäure einfach-saures Salz an. GRAHAM. — Durchsichtige, lange, 4seitige Säulen mit schiefer Endfläche, von 1,8 spec. Gewicht und sehr saurem Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme, verlieren, längere Zeit bei 149° geschmolzen, nichts von ihrem Gewichte; bei höherer Temperatur entwickeln sie unter Kochen Wasser und Schwefelsäure, und verwandeln sich in eine Rinde, die bei stärkerer Hitze wieder schmilzt, und erst bei noch stärkerer alle überschüssige Schwefelsäure in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas verliert; es bleiben 48,5 Proc. einfach-saures Salz. THOMSON. Sie bleiben bei 149° durchsichtig, schmelzen über 315°, nur eine Spur anhängendes Wasser entwickelnd, und liefern bei stärkerer Hitze Vitriolöl, GRAHAM (*Phil. Mag.* J. 6, 331); es bleiben 48,5 Proc. einfach-saures Salz. THOMSON. Wasser zersetzt das Salz noch leichter, als das entsprechende Kalisalz, in einfach-schwefelsaures Natron und wässrige Schwefelsäure. GRAHAM. Aus der Auflösung in 4 Th. heißem Wasser schiefst beim Erkalten Glaubersalz an. BRANDES u. FIRNHABER. Weingeist entzieht dem gepulverten Salze das zweite Atom Schwefelsäure vollständig. BRANDES und FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 173), O. HENRY u. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 437). — Die Krystalle sind luftbeständig, BERZELIUS; sie zerfließen langsam an der Luft und lösen sich in 2 Th. kaltem Wasser. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 27).

Nach GRAHAM.				BRANDES.			
NaO	31,2	25,96	NaO	31,2	22,57	22,30	
2 SO ³	80	66,55	2 SO ³	80	57,89	57,24	
HO	9	7,49	3 HO	27	19,54	20,46	
NaO,2SO ³ + Aq	120,2	100,00	+ 3 Aq	138,2	100,00	100,00	
Nach THOMSON.							
	NaO	31,2	21,19				
	2 SO ³	80	54,35				
	4 HO	36	24,46				
	+ 4 Aq	147,2	100,00				

Entweder waren die untersuchten Krystalle von verschiedener Natur, oder einige wurden in unreinem Zustande analysirt.

K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium und hydrothioncarbon-saures Natron. — Man digerirt wässriges Einfach-Schwefelnatrium [103] mit Schwefelkohlenstoff bei 30° in verschlossenen Gefäßen einige Tage, und dampft die Lösung ab. — Braungelbes, erst bei stärkerer Concentration der wässrigen Lösung krystallisirendes Salz, von kühlend pfefferartigem, hinterher hepatischen Geschmacke. Zersetzt sich, nach völligem Austrocknen bei abgehaltener Luft geglüht, unter Schmelzung in ein Gemenge von Kohle und Dreifach-Schwefelnatrium. Wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. BERZELIUS.

Natrium und Selen.

A. Selenigsaures Natron. — a. *Einfach.* — Krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern nur beim Abdampfen der wässrigen Lösung, und zwar in kleinen luftbeständigen Körnern, welche wie Borax schmelzen, und sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen.

	Berechnung.	BERZELIUS.	
NaO	31,2	35,78	35,5
SeO ²	56	64,22	64,5
NaO,SeO ²	87,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — Schiefst beim langsamen Erkalten seiner syrupdicken Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln an, welche an der Luft nicht verwittern, aber in der Hitze, unter Verlust ihres Krystallwassers, zu einer in der Hitze gelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer weißen Masse von strahligem Gefüge gesteht. In der Rothglühhitze verliert das Salz die Hälfte seiner Säure.

	Berechnung.	BERZELIUS.	
NaO	31,2	21,79	22,17
2 SeO ²	112	78,21	77,83
NaO,2SeO ²	143,2	100,00	100,00

c. *Vierfach.* — Durch freiwilliges Verdunsten. Luftbeständige Nadeln. BERZELIUS.

B. Selsaures Natron. — *Darstellung* (I, 681, 1). — Schiefst aus seiner wässrigen Lösung über 40° in wasserfreien Krystallen an, völlig mit denen des wasserfreien schwefelsauren Natrons übereinkommend. Fig. 59, zum Theil auch mit 1-Flächen; $a : a^{11} = 134^\circ 22'$; $a : a^1 = 123^\circ 13'$. Zeigt sich, gleich dem schwefelsauren Natron, bei 33° am reichlichsten in Wasser löslich. MITSCHERLICH (Pogg. 17, 138).

Natrium und Iod.

A. Iod-Natrium. — In der Asche der See- und Strand-Gewächse. — Man sättigt wässriges Hydriod mit kohlensaurem Natron. — Schiefst aus der erhaltenen Lösung beim Abdampfen über 40 bis 50° in wasserfreien Würfeln an, denen des [104] Kochsalzes ähnlich. MITSCHERLICH. Schmilzt schwieriger, als Iodkalium, und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen perlglänzenden Masse. GIRAUT. Minder leicht verdampfbar als Iodkalium, GAY-LUSSAC, GIRAUT, aber flüchtiger als Kochsalz, MOHR

(Ann. Pharm. 21, 66). — Verliert, an der Luft geschmolzen, etwas Iod, unter Bildung von Natron. BERZELIUS. Verwandelt sich, mit Kohle an der Luft geglüht, unter Verlust von Iod, einem grossen Theil nach in kohlen-saures Natron. Wird in lufthaltigen Gefässen rosenfarbig durch Bildung von kohlen-saurem Natron und Mehrfach-Iodnatrium. GIRAULT (J. Pharm. 27, 390).

Berechnung.		
Na	23,2	15,55
J	126	84,45
NaJ	149,2	100,00

Vierfach-gewässertes Iodnatrium oder **dreifach-gewässertes Hydriod-Natron**. — Schiefst bei gewöhnlicher Temperatur aus der wässrigen Lösung des Iodnatriums an. — Grosse, wasserhelle, der Länge nach gestreifte, schiefe rhombische Säulen des 2 und 1gliedrigen X-Systems. Fig. 87, meist in Tafeln mit vergrößerter i-Fläche. $i : u$ oder $u^1 = 109^\circ 48'$; $i : \text{Kante zwischen } u^1 \text{ und } u = 113^\circ 12\frac{1}{2}'$; $i : h = 119^\circ 48'$; $i : \text{Kante zwischen } h^1 \text{ und } h = 124^\circ 15'$; $i : a = 149^\circ 47\frac{1}{2}'$; $u^1 : u = 115^\circ 32'$; $h : h = 123^\circ 45\frac{1}{2}'$. MITSCHERLICH (Pogg. 17, 385). — Die Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme und lassen beim Erhitzen trocknes Iodnatrium. GAY-LUSSAC. Sie verändern sich in lufthaltigen Gefässen nicht so schnell, wie das trockne Iodnatrium; die wässrige Lösung ist noch beständiger, so dass selbst beim Durchleiten eines Gemenges von Sauerstoff- und kohlen-saurem Gas keine Zersetzung erfolgt. Die Krystalle verwittern in trockner Luft, zerfliessen aber, gleich dem trocknen Iodnatrium, in mässig feuchter. GIRAULT. Sie lösen sich in 0,6 Th. kaltem Wasser, GAY-LUSSAC, und auch in nicht zu starkem Weingeist, GIRAULT.

	Berechnung.		MITSCHERLICH.	GIRAULT.
NaJ	149,2	80,56	80,6	76
4 HO	36	19,44	19,4	24
NaJ,4Aq	185,2	100,00	100,0	100

Die von GIRAULT untersuchten Krystalle hielten wohl noch Mutterlauge eingeschlossen.

B. Wässriges Mehrfach-Iodnatrium, oder hydriodiges Natron. — Durch Auflösen von Iod in wässrigem Iodnatrium. Braune Flüssigkeit, beim Abdampfen das überschüssige Iod viel leichter verlierend, als die entsprechende Kalium-Verbindung.

C. Halb-unteriodigsures Natron? — Beim gelinden Glühen des halb-überiodsauren Natrons $= 2\text{NaO},\text{JO}^1$, entwickeln sich 6 At. Sauerstoff und es bleibt ein Rückstand, $= 2\text{NaO},\text{JO}$, [105] welcher sich bei stärkerem Glühen unter Verlust von noch 2 At. Sauerstoff in ein Gemisch von Iodnatrium und Natron verwandelt. Die Verbindung $2\text{NaO},\text{JO}$ zieht ans der Luft begierig Wasser an, und scheidet an seiner Oberfläche [wegen Anziehung von Kohlensäure?] Iod ab. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier, und bleicht es allmähig. Durch Kochen verliert sie die bleichende Eigenschaft, weil das Salz hierdurch in Iodnatrium, Natron und, durch Weingeist fällbares, Iodsaures Natron zerfällt. $(3(2\text{NaO},\text{JO}) = 3\text{NaO} + 2\text{NaJ} + \text{NaO},\text{JO}^5)$. In kochendem Wasser löst sich der Rückstand leicht, weil er hierdurch sogleich diese Zersetzung erleidet. MAGNUS u. AMMERNÜLLER (Pogg. 28, 523). — Dieselbe Verbindung bleibt beim gelinden Glühen des

iodsauren Natrons, wobei, wenn kein überschüssiges Natron vorhanden ist, neben dem Sauerstoffgas zugleich Iod entweicht. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 27, 43). — Dampft man die Lösung von Iod in Natronlauge zur Trockne ab und glüht, so entweicht Iod, und der Rückstand, in Wasser gelöst, liefert Krystalle, aus deren wässriger Lösung die Säuren alles Iod niederschlagen. PREUSS (*Ann. Pharm.* 26, 94).

D. *Iodigsaures Natron?* — Man löst in kalter, nicht zu starker Natronlauge (oder in wässrigem kohlensauren Natron, PENNY) Iod, bis sie anfängt, sich zu bräunen, und lässt die Lösung in der Kälte an der Luft zum Krystallisiren verdunsten. MITSCHERLICH. Zuerst entstehen Säulen von Iodsaurem Natron, diese lösen sich dann, und werden durch die Krystalle dieser Verbindung ersetzt. Auch beim Zusammenstellen von krystallisirtem Iodsauren Natron mit einer concentrirten Lösung von Iodnatrium im Ueberschuss bilden sich in einigen Tagen diese Krystalle. PENNY. — Gerade abgestumpfte, regelmässig 6seitige Säulen, luftbeständig, MITSCHERLICH; von scharf salzigem Geschmacke, neutral gegen Pflanzenfarben, an der Luft verwittrnd, PENNY. — Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen zuerst viel Wasser, dann Sauerstoff mit einer Spur Iod. PENNY. Wenig heisses Wasser oder kalter Weingeist zersetzt die Krystalle in Iodnatrium, welches sich löst und in Iodsaures Natron. Kaltes Wasser löst sie unzersetzt. Aus dieser Lösung fällen Schwefel- und Salpeter-Säure Iod unter Ausscheidung von Iodsäure; Salzsäure verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschuss derselben das Iod wieder auf, indem sie mit ihm und der Iodsäure Chloriod bildet. MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 162; 17, 481). Bleizucker fällt die wässrige Lösung citrongelb, salpetersaures Quecksilberoxyd hellgelb, salpetersaures Silberoxyd gelblich, Stärkmehl bläut sich nicht damit. Beim Verdunsten lässt die Lösung viel Iodsaures Natron und nur wenig unzersetzte Verbindung anschleifen. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 202).

[106]

Berechnung.			Oder :	MITSCHERLICH.		
NaO	31,2	11,85	NaJ	149,2	23,84	29,2
JO ²	142	53,95	NaO,JO ⁵	197,2	37,46	37,1
10HO	90	34,20	20HO	180	34,20	33,7
NaO,JO ² ,10Aq	263,2	100,00	NaJ + NaO,JO ⁵ + 20Aq	526,4	100,00	100,0

Also entweder 10fach-gewässerte Verbindung von Natron mit einer Iodigen Säure, welche 2 At. Sauerstoff hält, oder 20fach-gewässerte von Iodnatrium mit Iodsaurem Natron. MITSCHERLICH. — Nach PENNY's Analyse sind die Krystalle $= 3\text{NaJ} + 2(\text{NaO,JO}^5) + 38\text{Aq}$.

E. *Iodsaures Natron.* — GAY-LUSSAC unterschied ein *basisches*. Dieses erhielt er theils durch Abdampfen einer Lösung des Iods in Natronlauge in 6seitigen Säulen, theils durch Versetzen des in Wasser gelösten einfach-Iodsauren Natrons mit Natron in seidenglänzenden Nadeln. Erstere Krystalle sind mit RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 546) als das Iodigsaure Natron MITSCHERLICH'S zu betrachten. Letztere sind nach ihm unverändertes einfach-Iodsaures Natron.

a. *Einfach.* — 1. Man leitet durch 1 Th. Iod, in 10 Th. Wasser vertheilt, Chlorgas bis zur Sättigung, neutralisirt die Flüssigkeit durch kohlensaures Natron, leitet wieder Chlor durch, zur Auflösung des hierbei niedergeschlagenen Iods, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron, löst das hierbei abgeschiedene Iod wieder durch Chlor auf, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron u. s. w., dampft die Flüssigkeit auf $\frac{1}{10}$ ab, mischt sie noch warm mit $\frac{1}{2}$ Maafs Weingeist, und befreit die sich beim Erkalten erzeugende dichte, aus 8seitigen Säulen

bestehende Krystallmasse durch Waschen mit Weingeist vom anhängenden Kochsalze. LIEBIG (*Pogg.* 24, 362). — Man hat einen Ueberschuss von kohlsaurem Natron zu vermeiden, wenn nicht halb-überiodsaures Natron entstehen soll. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — Weingeistzusatz ist nicht nöthig, da sich das minder lösliche Iodsaure Natron vom Kochsalz durch Krystallisiren scheiden lässt. DUFLOS (*Schw.* 62, 390). — 2. Man neutralisirt wässriges Dreifach-Chloriod nicht völlig durch ätzendes oder kohlsaures Natron, schlägt das Iodsaure Natron durch Weingeist nieder, wäscht es mit Weingeist, und lässt es aus Wasser krystallisiren. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 125).

Die erhaltenen Krystalle liefern, bei 150° getrocknet, das wasserfreie Salz, RAMMELBERG. Dieses schmilzt beim Erhitzen, entwickelt schon vor dem Glühen 24,45 Proc. Sauerstoffgas nebst etwas Iod und lässt Iodnatrium nebst etwas Natron, GAY-LUSSAC; lässt halb-unteriodigsaures Natron, LIEBIG; liefert beim Glühen 24,21 Proc. Sauerstoffgas und 75,79 Iodnatrium. BENCKISER. — Verpufft auf glühenden Kohlen und schwach durch den Schlag mit Schwefel. GAY-LUSSAC. — Zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure in Wasser, Chlor und eine gelbe Flüssigkeit, welche wohl Dreifach-Chloriod-Chlornatrium hält, aber diese Verbindung nicht krystallisch liefert. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 440). — Liefert beim Erhitzen mit weniger Salpetersäure zweifach-, und mit mehr [107] Salpetersäure dreifach-iodsaures Natron in wasserfreiem Zustande. PENNY. Liefert, in gleichviel Vitriolöl und Wasser heiss gelöst, beim Verdunsten Krystalle, welche, auf Fließpapier gebracht, nahe beim Trocknen auf einmal flüssig und zähe werden. LIEBIG.

Es bildet mit 3 verschiedenen Mengen von Wasser Krystalle.

α. Zweifach-gewässertes. — Beim Verdunsten der wässrigen Lösung an mäßig warmer Luft, RAMMELBERG; beim Erkalten einer heißen concentrirten Lösung, PENNY. Zu Büscheln vereinigte feine, seidenglänzende Nadeln, welche sich unter der Flüssigkeit, wenn die Temperatur unter + 5° sinkt, in die Krystalle γ verwandeln. Bei 150° verlieren sie alles Wasser. RAMMELBERG, PENNY.

β. Sechsfach-gewässertes. — Schiefst beim Erkalten einer verdünnten Lösung in langen 4seitigen Säulen an. PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203).

γ. Zehnfach-gewässertes. — Beim freiwilligen Verdunsten unter + 5°. — Wasserhelle 8seitige Säulen, mit 6 Flächen zugespitzt, welche an der Luft unter Verlust von 8 At. Wasser rasch zu Salz α verwittern; erfolgt dieses möglichst langsam, so verwandeln sich die Krystalle in ein Aggregat von Nadeln des Salzes α . RAMMELBERG (*Pogg.* 44, 548).

Das Salz löst sich bei 14,5° in 13,8 Wasser, nicht in Weingeist. GAY-LUSSAC.

Wasserfrei,			Zweifach-gewässert.		RAMMELBERG.
NaO	31,2	15,82	NaO	31,2	14,50
JO ⁵	166	84,18	JO ⁵	166	77,14
			2 HO	18	8,36
NaO, JO ⁵	197,2	100,00	+ 2Aq	215,2	100,00

Sechsfach-gewässert.			Zehnfach-gewässert.			RAMMELS- BERG.
NaO, JO^5	197,2	78,5	NaO, JO^5	197,2	68,66	
6 HO	54	21,5	10 HO	90	31,34	31,8
+ 6 Aq	251,2	100,0	+ 10 Aq	287,2	100,00	100,0

[MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 3, 9, 400) erhielt unter verschiedenen Umständen Krystalle von iodsäurem Natron, welche 2, 4, 6, 10, 12 und 16 At. Wasser. enthielten, während RAMMELSBURG nur die Darstellung eines zweifach- und zehnfach-gewässerten Salzes gelang. W.]

b. *Zweifach-iodsaures Natron.* — Fügt man zu wässrigem Dreifach-Chloriod zuerst einfach-iodsaures Natron, dann Weingeist, so fällt zweifach-iodsaures Natron nieder. Aber dieses in Wasser gelöst und verdunstet, liefert Krystalle von einfachsaurem Salz und eine saure Mutterlauge, SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 45, 59). Auch beim Abdampfen des einfach-sauren Salzes mit überschüssiger Iodsäure schiefst zuerst einfach-saures Salz an, dann Iodsäure. RAMMELSBURG. PRUNY erhielt zweifach- und dreifach-saures Salz durch Behandeln des einfach-sauren mit Salpetersäure, s. o.

F. *Ueberiodsaures Natron* — a. *Halb.* — 1. Man verfährt, wie bei der Darstellung des iodsäuren Natrons nach LIEBIG (II, 100), nur dass man einen Ueberschuss von kohlensaurem [108] Natron und Chlor anwendet (nach BENCKISER auf 1 Th. Iod 7 Th. lufttrocknes kohlensaures Natron), und dampft nahe bei 100° ab, bis das Salz niederfällt. — 2. Besser: Man leitet durch eine warme Lösung von iodsäurem und ätzendem Natron Chlorgas. — Das Salz lässt sich durch Abkühlen der gesättigten Lösung krystallisch erhalten. — Entwickelt bei gelindem Glühen unter Zusammensintern 10,258 Proc. (3 At.) Wasser und 17,895 Proc. (6 At.) Sauerstoffgas und lässt halb-unteriodigsaures Natron ($2\text{NaO}, \text{JO}^7 + 3\text{HO} = 2\text{NaO}, \text{JO} + 6\text{O} + 3\text{HO}$); dann beim heftigen Glühen noch 4,767 Proc. Sauerstoff [dies macht nur 1,3 At., und der Verlust sollte 2 At. betragen] und lässt 67,08 eines Gemisches von Natron und Iodnatrium zu gleichen Atomen. — Nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich. MAGNUS und AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 514). Löst sich leicht in verdünnter Essigsäure unter Zersetzung in iodsäures Natron und Ameisensäure. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 254).

Wasserfrei.			Krystallisirt.		MAGNUS u. A.
2NaO	62,4	25,53	2NaO	62,4	
JO^7	182	74,47	JO^7	182	67,06
			3 HO	27	9,95
$2\text{NaO}, \text{JO}^7$	244,4	100,00	$2\text{NaO}, \text{JO}^7 + 3\text{Aq}$	271,4	100,00

b. *Einfach.* — Man löst a in wässriger Ueberiodsäure bis zur Sättigung und dampft zum Krystallisiren ab. — Farblose luftbeständige Krystalle, kein Wasser haltend. Zerfällt beim Glühen in 28,754 Proc. Sauerstoffgas und 71,949 Proc. Iodnatrium. Leicht in Wasser löslich. MAGNUS u. AMMERMÜLLER.

Berechnung.		
NaO	31,2	14,63
JO^7	182	85,37
NaO, JO^7	213,2	100,00

Natrium und Brom.

A. *Brom-Natrium.* — 1. Man sättigt wässriges Hydrobrom mit Natron und dampft über 30° ab. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 385). — 2. Man

zersetzt wässriges Brom Eisen durch kohlen saures Natron im richtigen Verhältnisse, kocht das Gemisch einige Zeit, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 54). — Würfel, MITSCHERLICH. Von mehr alkalischem als salzigem Geschmack. O. HENRY.

Schiefst aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Verbindung mit 4 At. Wasser in schiefe rhombischen Säulen an, welche völlig mit denen des gewässerten Iod-Natriums (II, 99) übereinkommen. MITSCHERLICH. Sie sind wasserhell, schmelzen beim Erhitzen und lassen Bromnatrium. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. [109] MITSCHERLICH. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. O. HENRY.

	Trocken.			Gewässert.	MITSCHERLICH.	
Na	23,2	22,83	NaBr	101,6	73,84	73,63
Br	78,4	77,17	4 H ₂ O	36	26,16	26,37
NaBr	101,6	100,00	NaBr + 4 Aq	137,6	100,00	100,00

B. *Gewässertes Mehrfach-Bromnatrium oder hydro-bromiges Natron.* — Verhält sich wie die Kalium-Verbindung. BALARD.

C. *Unterbromigsaures Natron?* — Natronlauge erhält durch wenig Brom bleichende Kraft, welche mit mehr Brom zunimmt, aber bei Ueberschuss desselben aufhört, wegen Bildung von bromsaurem Natron, welches sich, wenn die Lösung concentrirter ist, ausscheidet. Die Verhältnisse, auch mit kohlen saurem Natron, sind den beim Kali angeführten (II, 50) ganz ähnlich. BALARD.

D. *Bromsaures Natron.* — Wie das bromsaure Kali zu bereiten. — Schiefst aus der wässrigen Lösung über +4° in wasserfeinen kleinen glänzenden Krystallen an, mit denen des bromsauren Kali's, Löwig, und mit denen des chloresäuren Natrons, MITSCHERLICH, übereinkommend. Tetraeder mit den Flächen des Gegentetraeders, Würfels und Rhomboidaldodekaeders. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 85). Die Krystalle schmelzen in der Hitze, und verwandeln sich unter Verlust von Sauerstoffgas in Bromnatrium. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen, und durch den Schlag mit mehreren brennbaren Körpern. LÖWIG.

Berechnung.		
NaO	31,2	20,86
BrO ⁵	118,4	79,14
NaO, BrO ⁵	149,6	100,00

Unter +4° krystallisirt das Salz aus seiner Lösung in Verbindung mit Wasser in langen 4seitigen Nadeln, die an der Luft unter Beibehaltung ihrer Form verwittern. LÖWIG. (*Mag. Pharm.* 33, 6). — 1 Th. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 2,7 Th. Wasser. RAMMELSBURG.

Natrium und Chlor.

A. *Chlor-Natrium.* — Kochsalz, Steinsalz, Seesalz. — Findet sich in den Salzflößen und in einigen Sandwüsten; über das verknisternde Steinsalz von Wieliczka, bei dessen Auflösen in Wasser sich brennbares Gas entwickelt; DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 316; auch *Schw.* 59, 486), H. ROSE (*Pogg.* 48, 353), vgl. (I, 497).

Das Natrium verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas mit lebhaftem rothen Funkensprühen zu Chlornatrium. H. DAVY. Gegen das salzsaure Gas verhalten sich das Natrium und das Natron, wie das Kalium und Kali.

Wird erhalten: 1. Durch mechanische Förderung aus den Salzflözen. — 2. Durch Auflösen des unreineren Steinsalzes [110] in Wasser, Salzsoole oder Meerwasser, Decanthiren und Abdampfen. — 3. Durch Einsieden der Salzsoole, nachdem sie meistens vorher durch Verdunsten an der Luft in den *Gradirwerken*, oder seltener durch Herausgefrierenlassen eines Theils des Wassers concentrirt worden ist. — 4. Durch Abdampfen des Meerwassers entweder durch Sonnenwärme oder durch Feuer. — Die Verunreinigungen des Kochsalzes mit schwefelsaurem Natron, mit salzsaurem und schwefelsaurem Kalk und mit salzsaurem und schwefelsaurer Bittererde, die den Geschmack schärfer und bitterer machen, lassen sich durch Fällung zuerst mit salzsaurem Baryt, dann, in der Hitze, mit kohlen-saurem Natron, Filtriren und Neutralisiren des überschüssigen Natrons mit Salzsäure entfernen. — FUCHS (*Kastn. Arch.* 7, 409) fällt aus der Kochsalzlösung die Bittererde durch Kalkmilch, dann aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt, dann aus dem Filtrat den Kalk und den Baryt durch kohlen-saures Ammoniak, filtrirt, dampft ab, und glüht. WITTSTEIN (*Repert.* 65, 361) verfährt eben so, nur wendet er zuletzt statt des kohlen-sauren Ammoniaks, welches den Kalk minder vollständig fällt, kohlen-saures Natron an, filtrirt und neutralisirt das überschüssige Natron mit Salzsäure. — Durch keine dieser Methoden wird das etwa vorhandene Iodnatrium oder Bromnatrium beseitigt, dagegen durch wiederholtes Krystallisiren, wobei sie in der Mutterlauge bleiben.

Krystallisirt in Würfeln, Oktaedern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Durchsichtig oder durchscheinend. Spec. Gewicht 2,03 UNGER, 2,078 KARSTEN, 2,15 KOPP. Das schnell krystallisirte verknistert auf dem Feuer. Das Kochsalz schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Es verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Es ist etwas weniger leicht verdampfbar als Chlorkalium, verdampft aber gleich diesem bei gelinden Glühen in offenen, nicht in bedeckten Tiegeln. H. ROSK. Schmeckt rein salzig.

Berechnung.				URR.	LONGCHAMP.
Na	23,2	39,59		39,98	39,767
Cl	35,4	60,41		60,02	60,233
NaCl	58,6	100,00		100,00	100,000

Oder:	Berechnung.		KIR- WAN.	BER- THOLL.	BERZE- LIUS.	WIEG- LEB.	WEN- ZEL, MARCET.	DAL- TON	BÉ- RARD.
NaO	31,2	53,24	53	53,2	53,44	53,5	54	56	57
MuO ²	27,4	46,76	47	46,8	46,56	46,5	46	44	43
NaO, Muo ²	58,6	100,00	100	100,0	100,00	100,0	100	100	100

Zerfällt durch Glühen mit Kalium in Chlorkalium und in Natrium, H. DAVY; erzeugt, im geschmolzenen Zustande mit Schwefel versetzt, etwas Schwefelnatrium. A. VOGEL. Zersetzt sich, mit Kieselerde geglüht, rasch bei Zutritt von Wasserdampf, in kieselsaures Natron und salzsaures Gas. Gibt mit Vitriolöl schwefelsaures Natron und salzsaures Gas. Entwickelt nach BERTHOLLET auch bei der Destillation mit Klee-säure, nicht mit Essigsäure, ein wenig Salzsäure. In Wasser gelöst, wird es durch überschüssiges Bleioxyd in Natron und viertel-salzsaures Bleioxyd zersetzt. SCHEELÉ. [111] Zersetzt sich in der wässrigen Lösung durch doppelte Affinität mit salpetersaurem Ammoniak. KARSTEN.

Vierfach-gewässertes Chlornatrium oder *dreifach-gewässertes salzsaures Natron*. — Krystallisirt aus der gesättigten Lösung des Kochsalzes in Wasser bei — 10°. LOWITZ (*Crell Ann.* 1793, 1, 314), FUCHS

(Kosm. Arch. 7, 407). Schon bei -5° entstehen die Krystalle. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 93). — Große wasserhelle Säulen, ganz von der Form und den Winkeln des gewässerten Hydriodnatrions (II, 99). MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 355). Nach HANKEL (*Pogg.* 53, 623) kommt auch die m-Fläche vor, während die l-Fläche fehlt; und $a : m$ ist $= 111^{\circ}$; $h : m = 122^{\circ}$; $a : a = 116\frac{1}{2}^{\circ}$. — Die Krystalle verwittern an der Luft unter 0° (schon nahe über -10° , MITSCHERLICH); über 0° zerfließen sie und lassen ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver. FUCHS. Sie werden bei der leisesten Berührung mit der Hand undurchsichtig und behalten jetzt auch über 0° ihre äußere Gestalt, während ihr Inneres aus sehr kleinen Würfeln zusammengesetzt ist. MARX (*Schw.* 49, 161).

	Berechnung.		MITSCHERLICH.	FUCHS.	LOWITZ.
NaCl	58,6	61,94	59,59	54,2	52
4HO	36	38,06	40,11	45,8	48
NaCl, 4Aq	94,6	100,00	100,00	100,0	100

Es hält schwer, alle Mutterlauge aus den Krystallen zu entfernen. MITSCHERLICH.

Lässt man verdünnte Kochsalzlösung bei $+15^{\circ}$ auf einer Glasplatte verdunsten, so beobachtet man mittelst des Mikroskops, dass sich zuerst große platte sechseckige Tafeln des gewässerten Kochsalzes erzeugen, in welchen sich bei weiterm Austrocknen kleine Würfel bilden, welche wachsen und allmählig sämtliche Substanz der Tafeln in sich aufnehmen; bisweilen erfolgt diese Umgestaltung plötzlich. EHRENBURG (*Pogg.* 36, 240), FRANKENHEIM (*Pogg.* 37, 638).

Wässriges Chlornatrium. — 1 Th. reines Kochsalz braucht bei jeder Temperatur zwischen 0 und 100° 2,7 Th. Wasser (18 At.) zur Lösung. FUCHS. Ist das Kochsalz mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium verunreinigt, so wird aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung beim Erkalten ein Theil des Kochsalzes niedergeschlagen; schon die in der Kälte gesättigte Lösung dieser Chlormetalle fällt aus der kalt gesättigten Lösung des reinen Kochsalzes einen Theil desselben. FUCHS. — 1 Th. Kochsalz löst sich bei 14° in 2,78, bei 60° in 2,7 und bei $109,7^{\circ}$ in 2,48 Th. Wasser. GAY-LUSSAC. Das Kochsalz löst sich in 2,59 Th. kaltem, in 2,77 heissem Wasser. BERGMANN. — Völlig reines Kochsalz löst sich in 2,77 Th. Wasser von $+1^{\circ}$, in 2,56 Th. kochendem; allerdings setzt letztere Lösung bloß beim Erkalten in offenen Gefäßen, nicht in verschlossenen Kochsalz ab; fremde Salze vermehren die Löslichkeit bedeutend. UNGER (*J. pr. Chem.* 8, 285). — 1 Th. Kochsalz löst sich bei 25° in 2,8 Th. Wasser. KOPP. — 1 Th. Kochsalz löst sich bei $18,75^{\circ}$ in 2,738 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,2046 spec. Gew. KARSTEN. Das spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung ist $= 1,205$. ANTHON. — In starker Kälte gefriert aus der Lösung süßes Eis. NAVIER (*Crell Chem. J.* 1, 212). Concentrirte Salzsäure fällt aus der gesättigten Lösung [112] Kochsalz. — Das Kochsalz löst sich auch etwas in wässrigem, kaum in wasserfreiem Weingeist.

[R. WAGNER (*Journ. für pract. Chemie* 40, 448) gibt folgende Tabelle für die Löslichkeit des Kochsalzes in Weingeist von verschiedener Stärke und Temperatur :

Procente abs. Weingeistes.	Temperatur.	Procente aufgelösten Salzes.
75,0	14°	0,661
„	15°	0,700
„	38°	0,736
„	71°	1,033
95,5	10°	0,174
„	77°	0,171

w.7

B. Unterchlorigsaures Natron. — Bis jetzt nur im Gemisch mit Chlornatrium als sogenanntes *Chlornatron* dargestellt. Man leitet zu der Lösung von 1 At. Natron oder kohlen-saurem Natron in Wasser nicht

ganz 1 At. Chlor, z. B. zu der Lösung des kohlensauren Natrons so lange, bis die Flüssigkeit heftig aufzubrausen anfängt, ein Beweis, dass bereits mehr als die Hälfte des Natrons vom Chlor aufgenommen ist. — LABARRAQUE (*J. Chim. med.* 2, 165) bereitet die LABARRAQUE'sche Flüssigkeit, indem er das Chlor, aus 576 Th. Kochsalz, 448 Braunstein, 576 Vitriolöl und 448 Wasser durch Erhitzen entwickelt, durch eine Lösung von 2500 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in 10000 Th. Wasser leitet. Hierbei kommt auf 1 At. kohlensaures Natron nur ungefähr $\frac{1}{2}$ At. Chlor. — PAVEN fällt wässrigen Chlorkalk durch kohlensaures Natron und decanthirt den kohlensauren Kalk.

Wenn man nur so viel Chlorgas durch kohlensaures Natron leitet, dass kein Aufbrausen erfolgt, so erhält man eine blassgelbe Flüssigkeit, schwach nach Chlor riechend, von belfsend scharfem, salzigem, kaum alkalischem Geschmack, Curcumapapier erst rühend, dann entfärbend. Sie verliert beim Kochen kaum etwas von ihrer Bleichkraft, bei raschem Abdampfen bis zur Trockne über die Hälfte derselben, bei langsamem Abdampfen weniger. Versetzt man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und leitet so lange Luft hindurch, als Chlor fortgeht [welches aus dem Chlor der unterchlorigen Säure und einer entsprechenden Atomzahl von Chlornatrium erzeugt wird, $2\text{SO}^3 + \text{NaCl} + \text{MaO}, \text{ClO} = 2(\text{NaO}, \text{SO}^3) + 2\text{Cl}$], so gibt der Rückstand mit Silberlösung einen Niederschlag, dessen Menge = 1 Th. gesetzt werde [dieser rührt von der kleinen Menge von Chlornatrium her, die sich neben etwas chlorsaurem Natron erzeugt hat]. Dieselbe Menge der Flüssigkeit, nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sogleich mit Silberlösung gemischt, gibt 60 solche Theile Chlorsilber [hier fällt zugleich das aus dem Chlornatrium und dem unterchlorigsauren Natron freigemachte Chlor das Silber]. Eine dritte gleiche Menge der Flüssigkeit, 2 Stunden lang für sich gekocht, entwickelt etwas Chlor, verliert wenig von ihrer Bleichkraft und gibt nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und dem Durchblasen von Luft mit Silberlösung 3 Th. Chlorsilber [also hat durch das Kochen die Menge des chlorsauren Natrons und des diesem entsprechenden Chlornatriums um das 3fache zugenommen]. Eine gleiche Menge der Flüssigkeit, 12 Tage sich selbst überlassen, dann wie oben mit verdünnter Schwefelsäure und Luft behandelt, gibt 6 Th. Chlorsilber. Eine gleiche Menge, freiwillig an der Luft verdunstend, lässt Krystalle, größtentheils aus kohlensaurem Natron bestehend, und selbst bei Zusatz von Schwefelsäure nicht bleichend, und der Rückstand, mit Schwefelsäure und Luft behandelt, gibt bloß 1,5 Th. Chlorsilber, also hat sich beim Verdunsten nur wenig chlorsaures Natron mehr erzeugt und das meiste Chlor ist entwichen. Bei raschem Abdampfen dagegen behält die Flüssigkeit noch $\frac{30}{75}$ ihrer vorigen Bleichkraft. Kohlensaures Gas durch die Flüssigkeit geleitet, nimmt nur wenig Chlor mit sich und schwächt ihre Bleichkraft wenig; Luft wirkt noch schwächer. FARADAY (*N. Quart. J.* 2, 84). — Kocht man eine solche Flüssigkeit ein, bis sie sich mit einer Salzhaut bedeckt, so liefert sie außer einer Mutterlauge, welche kohlensaures Natron hält, nadelförmige Krystalle, Indiglösung entfärbend. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 376; auch *Karstn. Arch.* 11, 211).

Uebersättigt man wässriges kohlensaures Natron mit Chlorgas, so [113] erhält man eine gelbe, stark bleichende Flüssigkeit. Lässt man diese in einer dünnen Schicht an warmer Luft verdunsten, so bräunt der Rückstand Curcumapapier, ehe er es entfärbt, ein Beweis, dass des überschüssigen Chlors ungeachtet ein Theil kohlensaures Natron unzersetzt geblieben ist. Beim Kochen entwickelt die Flüssigkeit Chlor, entfärbt sich und lässt beim Verdunsten Chloratrium, chlorsaures Natron und wenig kohlensaures Natron. FARADAY.

Leitet man das aus 10 Th. Kochsalz, 8 Braunstein, 14 Vitriolöl und 10 Wasser entwickelte Chlor zu 19 Th. gepulvertem trocknen kohlensauren Natron, nur mit 1 Th. Wasser befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung in festem Zustande, mit zweifach kohlensaurem Natron gemengt. PH. MAYER u. SCHINDLER (*Repert.* 31, 1).

[C. Chlorigsaures Natron. — Wie das Kallsalz dargestellt. — Zerfallslich; verträgt die Einwirkung der Wärme besser als chlorigsaures Kali. Im festen Zustande zersetzt es sich nicht unter 250° ; bis zu diesem Punkt erhitzt, schmilzt es und wird im Augenblick der Zersetzung gelb. MILLON. W.]

D. Chlorsaures Natron. — 1. Man übersättigt wässriges ätzen- des oder kohlsaures Natron mit Chlorgas, kocht die Flüssigkeit und scheidet durch Krystallisiren das chlorsaure Natron vom Chlornatrium.

CHENEVIX, VAUQUELIN. Dieses gelingt hier schwieriger als beim Kali, da die Löslichkeit des chlorsauren Natrons und Chlornatriums nicht sehr verschieden ist; durch wiederholtes Krystallisiren aus Weingeist, in welchem sich ersteres vorzugsweise löst, lässt sich die Scheidung einigermaßen bewirken. CHENEVIX.

— 2. Man sättigt Chlorsäure mit Natron. BERZELIUS. = 3. Man kocht 9 Th. chlorsaures Kali mit 7 Th. Fluor-Siliciumnatrium und mit Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. BERZELIUS. — 4. Man zersetzt in kochendem Wasser gelöstes zweifach weinsaures Natron durch chlorsaures Kali, filtrirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten vom krystal- lisirten zweifach-weinsäuren Kali ab, wäscht dieses mit kaltem Wasser, dampft ab und befreit die erhaltenen Krystalle durch nochmaliges Um- krystallisiren von noch anhängendem Weinstein. HOPFER DE L'ORME. (*Mag. Pharm.* 33, 37). — Man löst in 8 Unzen kochendem Wasser $9\frac{1}{2}$ Drachmen krystallisirtes kohlsaures Natron und 11 Drachmen 4 Gran Weinsäure, fügt dazu 1 Unze 16 Gran chlorsaures Kali, digerirt einige Zeit und lässt erkalten. HOPFER. — Man löst 9 Th. krystallisirtes kohlsaures Natron und $9\frac{1}{2}$ Th. Wein- säure in 48 heissem Wasser und fügt dazu 8 Th. chlorsaures Kali; so erhält man $7\frac{1}{2}$ Th. chlorsaures Natron. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 216).

Regelmässige Tetraeder, an welchen noch die übrigen 4 Oktaeder- flächen nebst den Flächen des Würfels und Rhomboidaldodekaeders vorkommen; isomorph mit bromsaurem Natron. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 388). Schmeckt frisch und wenig stechend. VAUQUELIN.

Das Salz schmilzt in der Hitze und entwickelt Sauerstoffgas und Chlorgas; der Rückstand ist deutlich alkalisch. Auf glühenden Kohlen verpufft es schnell, unter Schmelzen, mit gelblichem Lichte. VAUQUELIN. Beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt es sich gleich dem chlorsauren Kali (II, 56, unten) in salpetersaures Natron, überchlorsaures Natron, Sauerstoffgas und Chlorgas. PENNY. — Wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 3 Th. kaltem, in nicht viel weniger heissem Wasser auf. CHENEVIX. Löst sich bei 16° [114] in 34 Th. 83procentigem Weingeist, in weniger heissem. WITTSTEIN.

	Krystallisirt.	
NaO	31,2	26,76
ClO ⁵	85,4	73,24
NaO, ClO ⁵	116,6	100,00

E. Ueberchlorsaures Natron. — 1. Man sättigt Natron mit Ueberchlorsäure. SERULLAS. — 2. Man zersetzt chlorsaures Natron durch erhitzte Salpetersäure. PENNY. — Durchsichtige Blätter, SERULLAS; Rhomboeder, PENNY. — Durch Erhitzen leicht zersetzbar, nicht durch Salzsäure. PENNY. — Zerfließlich, SERULLAS, PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 296). Auch in starkem Weingeist löslich. SERULLAS. (*Ann. Chim. Phys.* 46, 297).

F. Schwefelsaures Chlornatrium. — Wie schwefelsaures Chlor- kalium (II, 58). H. ROSE.

Natrium und Fluor.

A. Fluor-Natrium. — 1. Man sättigt wässrige Flusssäure mit Natron und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Man mengt 100 Th.

Fluorsiliciumnatrium mit 112 trockenem kohlensauren Natron und etwas Wasser zu einem dünnen Brei, kocht diesen so lange, als noch Aufbrausen stattfindet, zerreibt den zu einem Klumpen erhärteten Brei zu Pulver, kocht dieses mit Wasser, bis alles Aufbrausen aufhört und süßt das Ungelöste wiederholt mit kochendem Wasser aus, so lange sich noch Fluornatrium auflöst. Durch diese Methode wird das Gelatiniren der Kieselerde verhindert; das Fluornatrium würde wegen seiner schwierigen Löslichkeit nicht wohl aus der Kieselgallerte ausgezogen werden können, und ein Theil der Kieselgallerte würde sich in Wasser lösen und das Salz verunreinigen. Man dampft die Flüssigkeit ab, bis sie, von in Wasser gelöst gewesener, sich abscheidender Kieselerde, zu opalisiren anfängt, gießt sie dann von den schon erzeugten Krystallen von Fluornatrium ab, dampft sie für sich ab und glüht, um die Kieselerde unauf löslich zu machen, wobei sich Fluorsiliciumgas entwickelt, wenn die Mutterlauge unzersetzt Fluor-Siliciumnatrium enthält, welches durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in bedecktem Tiegel noch vollständiger entfernt wird. Hierauf wird gelöst, filtrirt und krystallisirt. — Alle diese Operationen sind nicht in Glasgefäßen, welche angegriffen werden, sondern in Metallgefäßen vorzunehmen. BERZELIUS.

Bald wasserhelle, bald opalisirende, oft perglänzende Würfel und Oktaeder; in der Hitze verknisternd, erst über dem Schmelzpunkte des Glases schmelzend; weniger scharf schmeckend, als Fluorkalium. Schmilzt mit Kieselerde noch [115] unter seinem Schmelzpunkte zusammen ohne Zersetzung; beim Auflösen in Wasser bleibt die Kieselerde wieder zurück. Löst sich sehr langsam in kaltem Wasser (nach H. Rose unter schwacher Kälteerzeugung); 23 Th. Wasser lösen bei 16° langsam höchstens 1 Th. Fluornatrium, und in der Hitze auch nicht mehr. Die Auflösung liefert beim Abdampfen wieder Krystalle von Fluornatrium, oft unter Lichtentwicklung. Weingeist nimmt sehr wenig davon auf. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 13). Vgl. GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherch.* 2, 21).

Berechnung nach BERZELIUS.

Na	23,2	55,37
F	18,7	44,63
NaF	41,9	100,00

B. *Flusssaures Fluornatrium.* — Man läßt, mit wässriger Flusssäure übersättigtes Fluornatrium an der Luft freiwillig verdunsten. — Farblose, kleine rhomboedrische Krystalle, von scharfem, rein saurem Geschmack. Sie enthalten kein Wasser. Sie entwickeln in der Hitze, weißwerdend und die Krystallform beibehaltend, wasserfreie Flusssäure, 68,1 Proc. Fluornatrium zurücklassend; mit der 6fachen Menge Bleioxyd geglüht, entwickeln sie 14,4 Proc. Wasser. Ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem löslich (als *doppelt-flusssaures Natron*), beim Erkalten wieder anschießend. BERZELIUS. (*Pogg.* 1, 13).

	Krystallisirt.	BERZELIUS.
NaF	41,9	68,02
HF	19,7	31,98
NaF, HF	61,6	100,00
		100,0

C. *Fluor-Boromatrium.* — Man vereinigt Fluornatrium mit Flusssäure. Schiefst beim langsamen Erkalten der wässrigen

Lösung in durchsichtigen, oft kurzen, der Würfelform genäherten, rechtwinklig 4seitigen Säulen an, welche kein Wasser halten, noch unter der Glühhitze schmelzen, schwach bitter und etwas sauer schmecken, und Lackmus stark röthen. — Die Verbindung verwandelt sich bei anhaltender Hitze in entweichendes Fluorborongas und in zurückbleibendes Fluornatrium. Sie löst sich leichter, als flusssaures Fluornatrium, in Wasser, wenig in Weingeist. BERZELIUS.

Natrium und Stickstoff.

A. *Amid-Natrium*. — *Olivenfarbene Substanz des Natriums*. — Natrium, welches 100 Maasse Wasserstoffgas aus dem Wasser entwickelt, absorbiert, in Ammoniakgas erhitzt, wobei es sich anfangs blau, dann grün färbt, ohne Aufbrausen, [116] 142 bis 163 Maasse von diesem Gase, und entwickelt 100 Maasse Wasserstoffgas. — Die Verbindung ist olivengrün und schmelzbar, und zeigt ähnliche Verhältnisse, wie die des Kaliums. GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherch.* 1, 354). Vgl. H. DAVY (*Phil. Transact.* 1810, 24).

B. *Salpetrigsaures Natron*. — 1. Durch Glühen des salpetersauren Natrons bis zu einem bestimmten Punkte, Auflösen und Krysalisiren, wo zuerst salpetersaures, dann salpetrigsaures Natron anschießt. DEIMAN, HESS. In der hier bleibenden Mutterlauge glaubte DEIMAN (*Scher. J.* 7, 276) *Stickoxydnatron* zu finden. Eben so hält HESS die von ihm erhaltenen Krystalle nicht für salpetrigsaures, sondern für Stickoxyd-Natron. Vgl. jedoch das (I, 512 u. II, 63) Gesagte. — 2. Man sättigt Natronlauge mit den Dämpfen der Untersalpetersäure, die sich beim Erhitzen der rauchenden Salpetersäure entwickeln. Hier entsteht zugleich salpetersaures Natron. FRITZSCHE. — Luftbeständige Rhomboeder. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

	Krystallisirt.	HESS
NaO	31,2	45,09
NO ³	38	54,91
NaO,NO ³	69,2	100,00

HESS nimmt in den Krystallen 1 At. Natron, 1 Stickoxyd und 1 Wasser an, bemerkt jedoch selbst, dass sich durch Schmelzen der Krystalle kein Wasser austreiben lässt.

C. *Salpetersaures Natron*. — *Rhomboidalsalpeter*, *cubischer Salpeter*, *Chilisalpeter*. — Findet sich natürlich, in einige Fufs mächtigen Lagern, im District Tampa an der Gränze zwischen Chili und Peru. RYKRO (*Schw.* 34, 450). Der Chilisalpeter hält 96,698 Proc. salpetersaures Natron, 1,302 Proc. Kochsalz, 2,0 Wasser und Spuren von Schwefelsäure und Kalk. LECANU (*J. Pharm.* 18, 102); er enthält 99,633 salpetersaures Natron, 0,367 Kochsalz und eine Spur Kalk. WITTESTEIN (*Repert.* 64, 292). [HOFSTELLER (*Ann. Pharm.* 45, 340) gibt folgende Analyse: Salpetersaures Natron 94,291, Chlorcalcium 1,990, Wasser 1,993, schwefelsaures Kali 0,239, salpetersaures Kali 0,426, salpetersaure Bittererde 0,858, unlöslicher Rückstand 0,203. W.] — Durch Sättigung des kohlensauren Natrons, oder durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure oder durch Fällen des salpetersauren Kalks durch schwefelsaures Natron und Krystallisiren. — X-System 3 und 3gliedrig; stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141; $r : r$ nach hinten = $106^{\circ} 30'$; $r : r$ unten = $73^{\circ} 30'$. BROOKE (*Ann. Phil.* 21, 452). Spec. Gew. 2,188 MARX, 2,20 KOPP, 2,2256 KARSTEN. Schmilzt in der Hitze und geräth beim Erkalten zu einer weissen Masse.

	Krystallisirt.		LONG- CHAMP.	WENZEL.	RICHTER.	KIRWAN.	DALTON.
NaO	31,2	36,6	36,75	37,5	37,9	42,34	42,4
NO ⁵	54	63,4	63,25	62,5	62,1	57,55	57,6
NaO, NO ⁵	85,2	100,0	100,00	100,0	100,0	99,89	100,0

Entwickelt beim Glühen zuerst reines Sauerstoffgas unter Bildung von salpetrigsaurem Natron, dann mit Stickgas und etwas Untersalpetersäuredampf gemengt. Verpufft schwächer, als das salpetersaure Kali mit Kohle und andern brennbaren Körpern. Ein Gemenge von 5 Th. salpetersaurem Natron, [117] 1 Schwefel und 1 Kohle verpufft langsam, mit rothgelber Flamme. PROUST (*N. Gehl.* 1, 352). Ein Knallpulver (II, 65) mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron und Schwefel verpufft sehr schwach. M. MEYER. — Zersetzt sich, in Wasser gelöst, durch doppelte Affinität mit Salmiak, KARSTEN, mit Chlorkalium, LONGCHAMP, und mit schwefelsaurem Kali, MORVEAU. — Wird nur an feuchter Luft feucht und zerfließt nach BRANDES völlig in mit Wasserdampf gesättigter Luft. Löst sich in Wasser unter starker Kälteerzeugung. 1 Th. Salz löst sich bei -6° in 1,58, bei 0° in 1,25 und bei 119° in 0,46 Th. Wasser, MARX; es löst sich bei 2° in 2,89, bei 28° in 1,12 und bei 47° in 0,77 Th. Wasser, OSANN; bei $18,75^{\circ}$ in 1,136 Th. Wasser KARSTEN, bei $18,5^{\circ}$ in 1,14 Th. KOPP. Spec. Gewicht der bei $18,75^{\circ}$ gesättigten Lösung = 1,3769 KARSTEN. Tabelle von RICHTER über spec. Gew. und Procentgehalt: (*Stöchiometrie* 3, 164).

D. *Schwefligsaures Stickoxyd-Natron*. Dem Kalisalz ähnlich, doch viel leichter in Wasser löslich. PELOUZE.

E. *Phosphorsaures Natron-Ammoniak*. — *Phosphorsalz, Sal microcosmicum, Sal urinae nativum s. fusibile*. — Findet sich im menschlichen Harn. [Findet sich natürlich gebildet im africanischen Guano als Stercorit. HERAPATH *Chem. Soc. Q. Journ.* II. 70. L. 7] — 1. Man löst 5 Theile krystallisirtes halbphosphorsaures Natron (II, 85, D, b, γ) nebst 2 Th. krystallisirtem halb-phosphorsauren Ammoniak in heißem Wasser auf, und erkaltet. Die Mutterlauge liefert bei weiterm Abdampfen und Erkalten noch mehr Krystalle, doch hat man nach jedesmaligem Abdampfen das verflüchtigte Ammoniak zu ersetzen. — 2. Man löst in heißem Wasser 6 bis 7 Th. gewöhnliches halbphosphorsaures Natron nebst 1 Th. Salmiak, filtrirt und erkaltet. BERZELIUS. Auf diese Weise erhält man ein mit Chlornatrium verunreinigtes Salz. WITTSTEIN. — Hält das gewöhnlich phosphorsaure Natron pyrophosphorsaures beigemischt, so liefert bloß ersteres mit Salmiak Krystalle von Phosphorsalz, letzteres schließt für sich an. WINKLER (*Repert.* 36, 100).

Große wasserhelle Säulen. X-System 2 u. 1gliedrig. *Fig.* 101, 102 u. a. Gestalten. $l : c = 150^{\circ} \frac{1}{2}'$; $l : d$ (Fläche unter c) = $123^{\circ} 28'$; $l : t = 99^{\circ} 17 \frac{1}{2}'$; $l : f$ nach hinten = $144^{\circ} 34'$; $l : b$ vorne = $58^{\circ} 9 \frac{1}{2}'$; $d : t = 145^{\circ} 49'$; $t : b = 138^{\circ} 52'$; $l : u$ oder $u^1 = 93^{\circ} 4'$; $l : a = 137^{\circ} 16'$; $a : u = 135^{\circ} 48'$; $u : u^1 = 38^{\circ} 44'$; $u : t = 109^{\circ} 22'$ u. s. f. MITSCHERLICH. Die Krystalle schmecken salzig und frisch und etwas ammoniakalisch. PROUST. — Verwittert oberflächlich an der Luft unter Verlust von Ammoniak; schmilzt sehr leicht. Verliert bei behutsamem Erhitzen neben sämmtlichem Ammoniak 8 At. Wasser und lässt $\text{NaO}, 2\text{HO}, \text{cPO}^5$, GRAHAM; verwandelt sich bei stärkerem unter Verlust sämmtlichen Wassers in einfach-metaphosphorsaures Natron, NaO, aPO^5 , nach MITSCHERLICH 48,71 Proc. betragend, in Gestalt eines durchsichtigen Glases. Dieses dient dann bei Löhthrohrversuchen als Auflösungsmittel vieler Körper. — Löst sich leicht in Wasser; auch diese Lösung verliert beim Erhitzen Ammoniak.

[116]	Krystallisirt.		MITSCHERLICH.	RIFFAULT.
NH ³	17	8,11		9,000
NaO	31,2	14,89	48,71	14,875
cPO ⁵	71,4	34,06		34,491
10HO	90	42,94		41,634
NH ⁴ O, NaO, HO, cPO ⁵ + 8Aq	209,6	100,00		100,000

[F. *Pyrophosphorsaures Natron-Ammoniak*. — Eine Lösung von einfach pyrophosphorsaurem Natron wird mit Ammoniak gesättigt und die Flüssigkeit über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak verdunstet. Das Doppelsalz krystallisirt in Prismen, welche dem 1 und 1gliedrigen X-System anzugehören scheinen. Weiss, leicht löslich in Wasser, die Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und enthält nachher einfach pyrophosphorsaures Natron.

	Krystallisirt.		SCHWARZENBERG.
NH ³	17,0	9,79	10,18
NaO	31,2	17,97	17,70
bPO ⁵	71,4	41,12	40,55
6 HO	54,0	31,12	31,57
NH ⁴ O, NaO, bPO ⁵ + 5Aq	173,6	100,00	100,00

A. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 2). W.]

[G. *Dimetaphosphorsaures Natron-Ammoniak*. — Nach Vermischen der Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron und dimetaphosphorsaurem Ammoniak und freiwilligem Verdunsten der Lösung oder Fällen mit Weingeist in Krystallen erhalten, die 2 At. Krystallwasser enthalten, welche bei 110° entweichen.

	Berechnung.		FLEITMANN.
2aPO ⁵	144	65,75	
Na	31	14,16	
NH ³	26		20,08
3 HO	18	20,09	
NH ⁴ O, NaO, 2aPO ⁵ + 2Aq	219	100,00	

FLEITMANN (*Pogg.* 78, 340). L.]

H. *Schwefelsaures Natron-Ammoniak*. — Krystallisirt in kurzen Säulen, schmeckt salzig und bitterlich; ist luftbeständig. Auf dem Feuer verknistert es etwas, schwillt dann auf, entwickelt Ammoniak und saures schwefelsaures Ammoniak, und lässt schwefelsaures Natron. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 30); SEGUIN (*Ann. Chim.* 91, 219); RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* 20, 432; auch *Schw.* 36, 423).

	Krystallisirt.		RIFFAULT.
NH ³	17	9,82	9,678
NaO	31,2	18,01	18,550
2SO ³	80	46,19	45,740
5HO	45	25,98	26,032
NH ⁴ O, NaO, 2SO ³ + 4Aq	173,2	100,00	100,000

Natrium und Kalium.

A. *Natrium-Kalium*. — Beide Metalle vereinigen sich leicht. 1 Th. Natrium bildet mit $\frac{1}{3}$ bis 10 Th. Kalium noch bei 0° flüssige Verbindungen; bei zuviel Natrium wird die Legirung spröde, krystallisch. 1 Th. Natrium, mit 10 Th. Kalium verbunden, schwimmt auf Steinöl (nach BÜTTGER, *J. pr. Chem.* 1, 303, nicht). — In allen diesen Legirungen oxydirt sich das Kalium vorzugsweise. GAY-LUSSAC und THENARD.

B. *Kohlensaures Natron-Kali*. — Ein Gemisch von 1 At. kohlen-saurem Kali und 1 At. kohlen-saurem Natron schmilzt viel leichter, als jedes dieser Salze für sich. MITSCHERLICH (*Pogg.* 14, 189).

[Mach MARGUERITE (*J. de Pharm. et Chim.* 7, 344. *Ann. Pharm.* 56, 220) wird eine Doppelverbindung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali durch wiederholtes Eindampfen und Krystallisiren einer Mutterlauge von Blutlaugensalz erhalten, oder directer, indem man kohlensaures Natron mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali auflöst und die Lösung concentrirt. Das Salz bildet dünne sehr leicht lösliche Krystalle, welche bei 40° in ihrem Krystallwasser schmelzen und im luftleeren Raume verwittern; an der Luft erleiden sie kaum eine Veränderung. Beim Umkrystallisiren wird das Salz zersetzt. Es krystallisirt aber leicht aus einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Kali. Seine Formel ist: $2(\text{NaO},\text{CO}^2) + \text{KO},\text{CO}^2 + 18\text{HO}$. W.]

C. *Phosphorsaures Natron-Kali*. — Man neutralisirt gewöhnliches einfach-phosphorsaures Kali durch kohlensaures Natron, und lässt krystallisiren. Das Gemisch schieft vollständig an, in Verbindung mit Wasser. X-System 2 u. 1gliedrig; Fig. 107, 108 u. a. Gestalten; i: t = 96° 21'; i: u oder u' = 94° 1'; i: a = 122° 27'; i: h nach hinten = 116° 27'; u: u' = 78° 40'; u: t = 129° 20'; z: z = 117° 14'; u': m = 140° 40', u. s. f. MITSCHERLICH.

Krystallisirt.			MITSCHERLICH.
KO	47,2	15,59	} 49,6
NaO	31,2	10,30	
cPO ⁵	71,4	23,58	
17 HO	153	50,53	50,4
KO,NaO,HO,cPO ⁵ +16Aq			100,0
	302,8	100,00	

[D. *Pyrophosphorsaures Natron-Kali*. Wenn eine Lösung von einfach pyrophosphorsaurem Natron mit kohlensaurem Kali gesättigt und die Flüssigkeit zu einem dünnen Syrup eingedampft wird, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer Masse feiner nadelförmiger Krystalle, welche dem 2 u. 1gliedrigen System anzugehören scheinen. Das Salz ist weiß und reagirt alkalisch.

	Berechnung.		SCHWARZENBERG.
KO	47,2	18,30	18,18
NaO	31,2	12,10	12,08
bPO ⁵	71,4	27,71	27,64
12 HO	108,0	41,89	42,10
KO,NaO,bPO ⁵ +12Aq			100,00
	257,8	100,00	

A. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 2).

[E. *Dimetaphosphorsaures Natron-Kali*. Mischt man concentrirte Lösungen von dimetaphosphorsaurem Kali und -Natron, so fällt das Doppelsalz augenblicklich als Krystallmehl zu Boden. Versetzt man eine Lösung von dimetaphosphorsaurem Kali oder -Natron mit resp. Chlornatrium oder Chlorkalium, so erfolgt nach einiger Zeit die Ausscheidung des Doppelsalzes. — Es löst sich in 24 Th. Wasser; durch Verdunsten seiner Lösung erhält man es in großen Krystallen, welche 2 At. Wasser enthalten, die bei 150° theilweise entweichen. Nach dem Schmelzen enthält es gewöhnliche Metaphosphorsäure.

	Berechnung.		FLEITMANN.
2aPO ⁵	144	60,00	19,93
NaO	31	12,90	
KO	47	19,60	
2 HO	18	7,50	
KO,NaO,2aPO ⁵ +2HO			7,92
	240	100,00	

FLEITMANN (*Pogg.* 87, 339). W.]

F. *Schwefelsaures Natron-Kali*. — Schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, zu gleichen Atomen gemischt, [119] schmelzen viel leichter, als schwefelsaures Kali. Die erkaltete Masse ist glasartig, bekommt während des Erkaltes viele Risse, ohne dabei zu leuchten, und wird dadurch brüchlig, aber nicht krystallisch. Die Auflösung der Masse in heißem Wasser scheidet während des Kochens.

kein schwefelsaures Natron aus, gibt aber beim Erkalten unter Phosphorescenz wasserfreie Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's, welche auf 1 At. schwefelsaures Natron $1\frac{1}{2}$ bis 2 At. schwefelsaures Kali halten. Bisweilen schieft beim Erkalten ein Natron-reicheres Salz an, und dann ohne Leuchten. Auch beim Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit Kochsalz erhält man eine Masse, deren heiße Lösung beim Erkalten unter Leuchten dieselben Krystalle absetzt, frei von Chlor. — 2 At. schwefelsaures Natron mit 3 At. schwefelsaurem Kali schmilzt schwierig zu einer beim Erkalten stark zerbröckelnden Masse, die nach dem Lösen in heißem Wasser beim Krystallisiren nur wenig Licht gibt. H. ROSE (Pogg. 52, 452). Vgl. (I, 191).

Schmelzt man 1 At. *selensaures Kali* mit 1 At. *schwefelsaurem Natron* zusammen, und löst die Masse in heißem Wasser, so bilden sich beim Erkalten unter lebhaftem Leuchten Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's, beim Erhitzen verknisternd, welche 41,38 Proc. Kali, 9,51 Natron, 4,84 Selensäure und 44,68 Schwefelsäure halten. H. ROSE (Pogg. 52, 588).

6. *Salpetersaures Natron-Kali*? — Aus der Lösung von 1 Th. salpetersaurem Kali und 1 Th. salpetersaurem Natron in 3 Th. kochendem Wasser schießen, beim langsamen Abkühlen lange, seidenglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln an. Loosk (Pharm. Centralblatt 1837, 505).

Natrium und Natrium.

A u. B. — 1 At. Kochsalz verhält sich beim Zusammenschmelzen mit 1 At. kohlsaurem Natron oder mit 1 At. schwefelsaurem Natron, wie die entsprechenden Kaliumverbindungen (II, 66, B. u. C). DÜBEREINER.

C. Verbindung des Chlornatriums mit iodsäurem Natron. —

1. Bereitet man mit Chlorid und kohlsaurem Natron (II, 101, 2) iodsäures Natron, so schieft dieses beim Abdampfen zuerst rein an, dann bei einer höheren Temperatur und Concentration in Verbindung mit Kochsalz. — 2. Fügt man zu wässrigem iodsäurem Natron ziemlich viel Natronlauge, und leitet Chlorgas hindurch, bis kein halbüberiodsaures Natron mehr niederfällt, so krystallisirt aus der abgegossenen Flüssigkeit zuerst das Chlornatrium in Verbindung mit iodsäurem Natron, dann für sich, dann mit chlorsaurem Natron gemengt.

Luftbeständige, wasserhelle 4seitige Säulen, oft durch Vorherrschen von 2 Seitenflächen tafelförmig. — Die Krystalle werden beim Erhitzen undurchsichtig, verlieren ihr Wasser, und schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit, welche bloß Sauerstoffgas entwickelt, und lassen nach sehr starkem [120] Erhitzen ein Gemisch von Chlornatrium und Iodnatrium. In kaltem Wasser, welches das Kochsalz auszieht, verwandeln sich die Krystalle in ein undurchsichtiges Aggregat von büschelförmig vereinigten Nadeln des 2fach gewässerten iodsäuren Natrons. RAMMELSBURG (Pogg. 44, 548).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
2 NaCl	117,2	27,75	27,15
NaO, JO ⁵	197,2	46,68	47,50
12 HO,	108	25,57	25,05
2 NaCl + NaO, JO ⁵ + 12 Aq	422,4	100,00	99,70

Fernere Verbindungen des Natriums.

Mit mehreren Metallen, namentlich mit Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Kupfer und Quecksilber.

DRITTES CAPITEL.

L I T H I U M.

ARFVEDSON. *Schw.* 22, 93; auch *Ann. Chim. Phys.* 10, 82; — ferner *Schw.* 34, 214.

VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 7, 254; auch *Schw.* 21, 397.

C. G. GMELIN. *Gilb.* 62, 399; 64, 371 und *Schw.* 30, 173.

KRALOVANSZKY. *Schw.* 54, 230 u. 346.

R. HERMANN. *Pogg.* 15, 480.

Geschichte. Das Lithiumoxyd wurde 1817 in BERZELIUS's Laboratorium von ARFVEDSON entdeckt.

Vorkommen. Als Oxyd, bloß im unorganischen Reiche (daher der Name), vorzüglich im Petalit (5 Proc.), Lithon-Spodumen (8 Proc.), Amblygonit (11 Proc.), Triphylin (3,4 Proc.), Lepidolith (3,6 Proc.), Lithon-Glimmer, Apyrit und dem Turmalin von Uto. Außerdem in sehr kleiner Menge im Karlsbader, Franzbader und Marienbader Mineralwasser, BERZELIUS (*Schw.* 44, 127; *Pogg.* 4, 248), im Pyromonter Wasser, BRANDES (*Schw.* 45, 369), im Mineralwasser von Hofgeismar, WURZER (*Schw.* 46, 121), in der Salzsoole von Kissingen, FUCHS u. FICKENTSCHER (*J. pr. Chem.* 5, 321), im Kropfwasser von Hall in Oestreich, HOLGER (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 75), im Mineralwasser von Mönchshofen, BUCHNER (*Repert.* 23, 221), von Billi, REUSS, von Klausen in Steiermark, v. HOLGER, von Hohenstein, REICHEL, von Kreuznach, LÖWIG, von Lavey bei Bex, BAUP, und von Slintsch in Ungarn, WAGNER.

Nach BRANDE (*Scher. Ann.* 8, 120) erhält man aus dem Lithon im Kreise der Volta'schen Säule ein weißes brennbares [121] Metall. — Durch Eisen, Kohle oder Kalium vermochte KRALOVANSZKY das Metall aus dem Oxyd nicht zu reduciren.

Atomgewicht des Lithiums ($H = 1$) = 6,4264 BERZELIUS (*Pogg.* 17, 379); = 6,054 R. HERMANN (*Pogg.* 15, 480).

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

A. Lithon. LO.

Lithiumoxyd, Lithon. — Noch nicht für sich bekannt.

Berechnung nach BERZELIUS.

L	6,4	44,44
O	8	55,56
LO	14,4	100,00

(LO = 80,33 + 100 = 180,33. BERZELIUS.)

Verbindungen. a. Mit Wasser: α . *Lithonhydrat.*

Darstellung. 1. Man glüht den gepulverten *Petalit* mit 4 Th. kohlen-saurem (oder salpetersaurem) Baryt, löst die Masse in verdünnter Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab, nimmt die Masse wieder in schwach salzgesäuertem Wasser auf, trennt die Auflösung durch Filtration von der Kieselerde, fällt den Baryt durch überschüssige Schwefelsäure, und die Alaunerde durch kohlen-saures Ammoniak. Hierauf dampft man die Auflösung zur Trockne ab, und verjagt das Ammoniak

durch Glühen, wo schwefelsaures Lithon nebst wenig schwefelsaurem Kalk (und Mangan) bleibt. Aus der Auflösung dieses Rückstandes in Wasser fällt man (durch hydrothionsaures Ammoniak das Mangan; hierauf dampft man wieder ab und glüht, löst wieder in Wasser auf und fällt darauf) die Schwefelsäure durch essigsäuren Baryt. Die davon geschiedene, essigsäure Lithon, Baryt und Kalk haltende, Flüssigkeit glüht man nach dem Abdampfen; die geglühte Masse kocht man gepulvert so lange mit Wasser aus, als das Wasser noch etwas Alkalisches aufnimmt; die so erhaltene Lösung des kohlensauren Lithons dampft man ab (bis auf eine kleine Menge, wo das kohlensaure Lithon niederschlägt, während etwa vorhandenes kohlensaures Kali oder Natron gelöst bleibt), und man kocht das kohlensaure Lithon mit überschüssigem Kalkhydrat und Wasser mehrere Stunden unter Umrühren, worauf man filtrirt, abdampft und im Silbertiegel schmelzt. ARFVEDSON. Die in Klammern befindlichen Zusätze rühren von C. G. GMELIN her.

2. Man mengt, um den Baryt zu sparen, das geschlämmte Pulver des *Spodumens* oder *Petalits* innig mit der doppelten Menge gebranntem Kalk, glüht die Masse heftig und anhaltend in einem hessischen Tiegel, löst sie in Salzsäure auf, versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, dampft sie zur Trockne ab, und entfernt den Ueberschuss der Schwefelsäure [122] durch stärkere Hitze, pulvert den trocknen Rückstand, zieht ihn mit heissem Wasser aus, seiht durch ein Leintuch, auf welchem der meiste, wiederholt zu waschende und auszupressende, Gyps bleibt. Man schlägt aus der filtrirten Flüssigkeit durch Vermischen mit kohlensaurem Ammoniak oder Digestion mit kohlensaurem Kalk die Alaunerde nieder und filtrirt. Entweder schlägt man dann nach BERZELIUS (*Lehrbuch*) den Kalk durch klee-saures Ammoniak nieder, filtrirt, dampft ab und glüht, wo schwefelsaures Lithon bleibt. Oder man dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, welches den meisten Gyps zurücklässt, schlägt die Auflösung durch essigsäuren Baryt nieder, filtrirt, dampft ab, glüht, und kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, welches das kohlensaure Lithon löst, und kohlensauren Baryt, Kalk und Bittererde (die vom angewandten Kalk herrührte) zurücklässt. Das Wasser nimmt von der kohlensauren Bittererde ein wenig auf, doch erhält man durch Sättigen mit Schwefelsäure und Krystallisiren reines schwefelsaures Lithon, welches, wie bei 9 angegeben ist, in reines verwandelt werden kann. ARFVEDSON. — BERTHIER (*Ann. Chém. Phys.* 59, 189) schmelzt im Kohlentiegel 1 Th. Spodumen mit 1,09 Th. kohlensaurem Kalk bei heftiger Hitze zu Glas, und zieht dieses nach dem Pulvern mit Schwefelsäure aus, welche 0,192 Th. schwefelsaures Lithon liefert.

3. Man glüht ein inniges Gemenge von 1 Th. Spodumen und 2 Th. Bleiglätte bei starker Rothglühhitze bis zum völligen Schmelzen, gießt aus, löst das feingepulverte Glas in verdünnter Salpetersäure, welche Kieselerde ausscheidet, fällt das Bleioxyd durch Schwefelsäure, dampft das Filtrat zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt daraus durch kohlensaures Ammoniak Kalk und Bittererde, filtrirt, dampft ab und glüht im Porcellantiegel. So bleibt schwefelsaures Lithon. QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 16, 194; auch *N. Tr.* 22, 1, 257).

4. Man glüht ein Gemenge von feingepulvertem Spodumen und

Kohle im Porcellanrohr in einem Strom Chlorgas. Die Zersetzung erfolgt leicht. Aus dem erkalteten Rückstande zieht Wasser Chlorlithium. SETTERBERG (38, 480).

5. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. *Lepidolith* und 2 Th. Kalk 2 Stunden lang stark roth, zerstößt die weißgraue Masse, reibt sie mit Wasser zu Brei, fügt hierzu so lange kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist, bringt die mit mehr Wasser gemengte Masse auf den Spitzbeutel, und wäscht aus, dampft theilweise ab, fällt aus der vom ausgeschiedenen Gyps getrennten Flüssigkeit Kalk, Alaunerde, Eisen und Mangan durch kohlensaures Natron, dampft weiter ab, und fällt aus der kochenden concentrirten Flüssigkeit durch, in der doppelten Wassermenge gelöstes, kohlensaures Natron das [123] kohlensaure Lithon. (Aus der Mutterlauge lässt sich durch phosphorsaures Natron noch etwas Lithon niederschlagen.) Das gefällte kohlensaure Lithon, in verdünnter Salzsäure gelöst, gibt mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag von reinem kohlensauren Lithon. Die überstehende Flüssigkeit gibt nach dem weitem Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak noch ein wenig. Die übrige Flüssigkeit, abgedampft und geglüht, lässt unreines Chlorlithium mit etwas kohlensaurem Lithon. WERNER (*J. pr. Chem.* 12, 55).

6. Man glüht 1 Th. *Lepidolithpulver*, mit 2 Th. gelöschem Kalk gemengt, 2 Stunden lang mäßig, und überlässt die gepulverte Masse, mit Wasser zu einem Mörtel angemacht, unter Wasser an einem warmen Orte 3 Monate lang sich selbst, wobei fast alles Lithon und Kali in Freiheit gesetzt, und theils aus Wasser übergegangen, theils in der erhärteten Masse eingeschlossen ist. Man kocht diese nach dem Pulvern mit Wasser aus, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Gas, dampft zur Trockne ab, und entzieht dem kohlensauren Lithon durch Wasser, welches etwas Weingeist hält, das kohlensaure Kali. Die ausgekochte Masse, nochmals mit Kalk geglüht und wie oben behandelt, liefert bisweilen noch etwas Lithon. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 320).

7. Man glüht beim Verfahren im Großen 1 Th. *Lepidolithpulver* mit 2 Th. Kalk, der durch Wasser zu Pulver gelöscht ist, im Flammofen bis zum Zusammensintern, mengt die gepulverte Masse mit ihrem halben Gewicht Kalk, rührt sie mit Wasser zu einem Brei an, kocht diesen unter Ersetzung des Wassers längere Zeit, decanthirt, kocht den Rückstand nochmals mit $\frac{1}{10}$ Th. Kalk und mit Wasser, decanthirt, wäscht aus, sättigt die vereinigte filtrirte Flüssigkeit, welche Lithon und Kali mit wenig Kalk, Alaunerde und schweren Metalloxyden hält, mit Salzsäure, dampft ab, fällt Kalk und Alaunerde durch kohlensaures Ammoniak, fügt zum Filtrat so lange Kali, als noch eine Trübung entsteht, filtrirt, fällt die schweren Metalloxyde durch Hydrothiongas, filtrirt, dampft ab, glüht zur Zerstörung organischer Materie, löst in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und zieht das Chlorlithium mit absolutem Weingeist aus, welches das Chloralkium ungelöst lässt. MITSCHERLICH (*Lehrbuch* 2, 85).

8. Man glüht ein Gemenge von 7 Th. gepulvertem *Lepidolith* und 2 Th. gebranntem Eisenvitriol einige Zeit gelinde, so dass es nicht in Fluss kommt, sondern nur zusammensintert, kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, befreit das Filtrat von Alaunerde, Eisen und Mangan

durch Hydrothion - Ammoniak, dampft das Filtrat zur Trockne ab, entfernt durch gelindes Glühen das schwefelsaure Ammoniak, zerreibt den aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Lithon bestehenden Rückstand und zieht aus ihm [124] letzteres Salz durch nicht zu viel Wasser, dem etwas Weingeist beigelegt ist. Hält diese Lösung noch etwas schwefelsaures Kali, so ist die Reinigung durch Krystallisiren zu bewirken. FUCHS.

9. Man kocht gepulverten *Lepidolith* längere Zeit mit Vitriolöl, nimmt die Masse in Wasser auf, filtrirt, dampft ab, fällt die Erden durch kohlensaures Ammoniak und das Mangan durch Hydrothion-Ammoniak, entfernt den Ueberschuss des Hydrothion-Ammoniaks durch Einkochen, fällt die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt, filtrirt, dampft ab, glüht, kocht mit Wasser aus, filtrirt, dampft zur Trockne ab, zieht mit wenig kaltem Wasser das kohlensaure Kali aus, und verfährt mit dem ungelöst bleibenden kohlensauren Lithon entweder, wie bei 1 angegeben ist, oder man sättigt das kohlensaure Lithon mit Schwefelsäure, und fügt zu der Auflösung so lange Barytwasser, als dasselbe einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bewirkt, wobei aller Ueberschuss von Baryt zu vermeiden; hierauf filtrirt man und destillirt in einer Retorte das Wasser ab, wo Krystalle niederfallen, die dann geschmolzen werden. C. G. Gmelin.

Um nach dieser Weise im Großen zu verfahren, kocht man den Lepidolith mit Vitriolöl in thönernen Gefäßen unter Umrühren mit einem Thonstabe zur Trockne ein, kocht die Masse im blanken Kupferkessel mit Wasser aus, dampft das Filtrat zur Trockne ab, löst in Wasser, fällt durch kohlensaures Ammoniak, dampft das Filtrat zur Trockne ab, verjagt durch Erhitzen in Glaskolben das schwefelsaure Ammoniak, zerschlägt diese, löst die Salzkuchen in Wasser, fällt die Schwefelsäure durch Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Hydrothiongas, filtrirt, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser, entfernt den Rest der Schwefelsäure durch Bleizucker, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothion, filtrirt, dampft ab, glüht den Rückstand in einem Kupfertiegel, löst den geschmolzenen Kuchen von kohlensaurem Lithon und Kali in Wasser, filtrirt vom Kupferoxyd ab, dampft das Filtrat im Kupferkessel so weit ab, dass es beim Erkalten kohlensaures Lithon anschleifen lässt, dampft die übrige Mutterlauge zur Trockne ab, und entfernt daraus durch kaltes Wasser das kohlensaure Kali. Joss (*J. pr. Chem.* 1, 139).

10. Man digerirt höchst feinen gepulverten Petalit, Spodumen, Apyrit oder Lepidolith einige Tage mit Vitriolöl, dampft dann zur Trockne ab, kocht die rückständige Masse wiederholt mit Wasser, filtrirt und fällt die Alaunerde durch kohlensaures Ammoniak, glüht die übrige Flüssigkeit nach dem Filtriren und Abdampfen, und verfährt weiter, wie bei 1, mit essigsaurem Baryt, Glühen u. s. w. BERZELIUS.

11. Man löst *Triphylin* in Salzsäure, verwandelt das Eisenoxydul durch Kochen unter Zusatz von Salpetersäure in Eisenoxyd, fällt durch Ammoniak das phosphorsaure Eisenoxyd, dann durch Hydrothion-Ammoniak das Manganoxydul, dampft zur Trockne ab und entfernt die Ammoniaksalze durch Glühen, wo, in Wasser aufzunehmendes, Chlorlithium bleibt. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 319). — Dieses lässt sich durch Glühen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Lithon verwandeln, und dieses durch Behandeln mit Baryt in ätzendes. [Häufig hat man das so erhaltene Lithon noch von Bittererde zu befreien.]

[125] *Eigenschaften.* Weiss, durchsichtig; schmilzt schon unter der Rothglühhitze, scheint sich in der Weissglühhitze nicht zu verflüchtigen, C. Gmelin; von krystallischem Bruche; vom Geschmacke, der Aetzkraft

und der alkalischen Wirkung auf Pflanzenfarben, wie Kali und Natron. ARFVEDSON.

β. *Lythonskrystalle*. — Scheiden sich aus der wässrigen Auflösung während ihres Abdampfens in feinkörniger Gestalt. C. GMELIN.

γ. *Wässriges Lithon*. — Das Lithonhydrat zerfließt nicht an der Luft, ARFVEDSON; es löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; das Lithon ist viel weniger in Wasser löslich, als das Kali und Natron, und, wie es scheint, in heißem nicht mehr, als in kaltem. C. GMELIN.

b. Mit den Säuren erzeugt das Lithon die *Lithonsalze*. Diese sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natron-Salze, feuerbeständig, wenn die Säure nicht zu flüchtig, oder leicht zersetzbar ist. Mit kohlen-saurem Natron auf Platinblech geschmolzen, bewirken sie dunkelgelbes Anlaufen desselben im Umfange, während kohlen-saures Natron für sich diese Wirkung wenigstens in viel geringerem Grade zeigt. BERZELIUS. An Platindraht geschmolzen, färben sie die Löthrohrflamme carminroth. Auch wenn Kalisalz im Ueberschuss beigemengt ist, zeigt sich diese Färbung, aber bei Gegenwart von wenig Natronsalz stellt sich gelbe Färbung ein. H. ROSE. — [STEIN (*J. für pract. Chem.* 31, 360; *Ann. Pharm.* 52, 243, 1844) hat beobachtet, dass dieses nur geschieht, wenn eine zu starke Hitze angewendet wird, und dass, wenn das Lithonsalz auf einem Platindraht nur geschmolzen, mit Talk gesättigt und in einer Lichtflamme erhitzt wird, die rothe Farbe noch bei 1 Th. Lithon auf 2580 Th. Natron bemerklich ist. W.] — Weingeist, in welchem Lithonsalze gelöst, oder als Pulver fein vertheilt sind, verbrennt mit derselben carminrothen Flamme. C. GMELIN. Eben so mit der Auflösung der Salze getränktes Papier oder der mit feuchtem phosphor- oder essig-saurem Lithon getränkte Docht einer Kerze. TURNER (*Ed. Phil. J. of Sc.* 2, 267; 4, 113; auch *Schw.* 47, 41). — Alle Lithonsalze sind in Wasser löslich, jedoch das kohlen-saure und das phosphorsäure Lithon und das phosphorsäure Lithon-Natron nur schwierig, daher die übrigen Lithonsalze, wenn sie nicht in zu viel Wasser gelöst sind, mit kohlen-saurem Ammoniak, Kali oder Natron und mit phosphorsäurem Natron schwer lösliche Niederschläge erzeugen. Kohlen-saures Natron fällt die Lithonsalze erst nach längerer Zeit. Gewöhnliches halb-phosphorsäures Natron fällt sie in der Kälte auch in längerer Zeit nicht, außer bei Zusatz von Ammoniak, welches allmählig einen starken Niederschlag erzeugt. Aber das Gemisch eines Lithonsalzes mit phosphorsäurem Natron trübt sich beim Kochen oder beim Abdampfen, und beim Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser bleibt das schwer lösliche phosphorsäure Lithon-Natron. Eine Salzlösung, welche sich mit Aetznatron in der Kälte oder mit kohlen-saurem Natron in der Siedhitze nicht trübt, aber beim Abdampfen mit phosphorsäurem Natron ein fast unlösliches weißes Pulver liefert, hält Lithon. Hierauf gründet sich die Erkennung und die Abscheidung des Lithons. BERZELIUS. Phosphor-saures Kali gibt selbst beim Kochen oder Abdampfen keinen Niederschlag, dagegen nach einiger Zeit einen starken bei Zusatz von Ammoniak. H. ROSE. — Kieselfluss-säure fällt aus den Lithonsalzen schwer lösliches Fluor-Silicium-Lithium, [126] BERZELIUS, und Kohlenstiksäure kohlenstick-saures Lithon. H. ROSE (*Anal. Chem.*) — Auch die concentrirte Lösung der Lithonsalze wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, SERRULLAS, schwefelsäure Alaunerde, C. GMELIN, Zweifach-Chlorplatin, Kielesäure und Weinsäure, ARFVEDSON, C. GMELIN.

c. Mit Erden in den oben genannten Fossilien, außer Triphyllin. Alle lithonhaltige Fossilien ertheilen, sofern sie in Fluss kommen, der Löthrohr-

flamme eine Purpurfarbe; vorzüglich lebhaft, wenn sie mit einem Gemenge aus 1 Th. doppelt-flusssaurem Kali und $4\frac{1}{2}$ Th. doppelt-schwefelsaurem Kali am Platindraht vor dem Löthrohre behandelt werden. TURNER. Auch wenig eines Gemenges von 1 Th. Flussspath und $1\frac{1}{2}$ Th. Salmiak gibt mit lithonhaltigen Fossilien erst eine grünliche, dann eine rothe Färbung der Flamme. BERZELIUS. — d. Es ist wenig in Weingeist löslich, welcher aus der wässrigen Lösung einen Theil des Lithons fällt. C. GMELIN.

B. Lithiumhyperoxyd.

Das Lithonhydrat und das kohlensaure Lithon scheinen sich, an der Luft geglüht, zum Theil in ein Hyperoxyd zu verwandeln, welches noch nicht rein dargestellt ist, welches aber große Neigung hat, an Platin Sauerstoff abzutreten, um vielleicht ein Platinoxydlithon zu erzeugen; kein Alkali greift den Platintiegel, worin es geglüht wird, so sehr an, wie das Lithon und kohlensaure Lithon, welche eine oberflächliche, dunkelgelbe oder olivengrüne Färbung des Platins bewirken. BERZELIUS. — Auch Silber wird vom schmelzenden kohlensauren Lithon angegriffen und gelöst. KRALOVANSZKY.

Lithium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Lithon. — a. *Einfach.* — Das durchsichtige Lithonhydrat wird an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure undurchsichtig. C. GMELIN. — 1. Man fällt schwefelsaures Lithon durch essigsauren Baryt, filtrirt, dampft ab, und zerstört das essigsaure Lithon durch Glühen. — 2. Man löst in concentrirtem wässrigen Chlorlithium überschüssiges kohlensaures Ammoniak, und wäscht das größtentheils gefällte kohlensaure Lithon auf dem Filter mit Weingeist. BERZELIUS. — Das Salz ist weiß, schmilzt bei dunkler Glühhitze, ARFVEDSON, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, HERMANN, und gesteht beim Erkalten zu einer schmelzartigen Masse, ARFVEDSON; diese ist krystallisch, TURNER, durchscheinend, und zerfällt in perglänzende Bruchstücke, HERMANN (*Pogg.* 15, 480). Schmeckt schwach, aber deutlich alkalisch, und bläut das geröthete Lackmuspapier, ARFVEDSON; die Lösung in 1000 Th. Wasser reagirt noch alkalisch. C. GMELIN.

[127]	Berechnung.		HERMANN.	SCHAFF- GOTSCH.	C. GMELIN.	KRALO- VANSZKY.
LO	14,4	39,56	39	39,83	45,54	45,8
CO ²	22	60,44	61	60,17	54,46	54,2
LO.CO ²	36,4	100,00	100	100,00	100,00	100,0

Schiefst beim langsamen Abdampfen in kleinen, an der Luft schwach verwitternden Säulen an, ARFVEDSON; in perglänzenden Würfeln, KRALOVANSZKY. — Das geschmolzene Salz löst sich sehr schwer in Wasser auf, das gepulverte leichter, besonders wenn das Wasser heiß ist. 1 Th. kohlensaures Lithon bedarf 100 Th. kaltes Wasser zur Auflösung. Das kohlensaure Lithon tritt seine Kohlensäure an Baryt und Kalk ab; es zersetzt die Ammoniak-, Kalk-, Bittererde-, Alaunerde-, Eisen-, Kupfer- und Silber-Salze. VAUQUELIN. Es löst sich nicht in Weingeist. C. GMELIN.

b. *Saures.* — Mit kohlensaurem Lithon gesättigtes Wasser löst noch mehr davon auf, wenn man Kohlensäure hindurchleitet. Die Auflösung liefert beim Verdampfen eine krystallische Salzrinde, welche im Feuer stark verknistert, ARFVEDSON; nach C. GMELIN entweicht die überschüssige Kohlensäure schon beim Abdampfen, und es fällt einfach-saures Salz nieder.

Lithium und Boron.

Borazsaures Lithon. — a. *Zweifach?* — Nach ARFVEDSON Krystalle, welche alkalisch schmecken und reagiren, im Feuer unter Aufblähen ihr Krystallwasser verlieren, und zu einem klaren Glase schmelzen, und welche leicht in Wasser löslich sind; — nach C. GMELIN durchsichtige, gummiartige Masse.

b. *Saures.* — Undeutlich krystallisirend, minder leicht in Wasser löslich, als a. C. GMELIN.

Lithium und Phosphor.

Phosphorsaures Lithon. — a. *Halb.* — Fällt aus der wässrigen Lösung des kohlensauren Lithons beim Zufügen von Phosphorsäure erst beim Erhitzen nieder, wo sich die Kohlensäure entwickelt; wird aus schwefelsaurem Lithon nicht durch Phosphorsäure, aber durch phosphorsaures Ammoniak gefällt, C. GMELIN; dagegen aus essigsäurem Lithon durch Phosphorsäure fast vollständig, BERZELIUS. — Weisses, lockeres, sehr schwer lösliches Pulver. C. GMELIN.

b. *Einfach.* — Beim langsamen Abdampfen der wässrigen Lösung in durchsichtigen Körnern anschießend; leicht in Wasser löslich. C. GMELIN.

[128]

Lithium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefellithium.* — Man glüht schwefelsaures Lithon mit Kohle in einer Retorte. Die Kohle darf nicht vorwalten, sonst entsteht eine pyrophorische Masse. — Das Schwefellithium löst sich leichter, als das Lithonhydrat, in Wasser und Weingeist. BERZELIUS.

B. *Hydrothion-Schwefellithium.* — Man leitet Hydrothiongas über glühendes kohlensaures Lithon. Die Masse ist in der Kälte blassgelb, in der Hitze dunkelbraun, und bei höherer Temperatur schmelzbar. BERZELIUS.

Gewässertes Hydrothion-Schwefellithium oder *Zweifach-Hydrothion-Lithon.* — Man sättigt die Lösung von A mit Hydrothion. Die farblose Lösung, in einer Retorte bis zur Syrupdicke abgedampft, setzt einige Krystalle von zufällig entstandenem kohlensauren Lithon ab, und lässt dann, im luftleeren Raume, welcher geglühte Pottasche enthält, abgedampft, eine verworrene Salzmasse, an der Luft feucht werdend, leicht in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung liefert an der Luft lange Säulen, welche *gewässertem Zweifach-Schwefel-Lithium* entsprechen. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 439).

C. *Mehrfach-Schwefellithium.* — Lithonhydrat, mit Schwefel zusammengeschmolzen, gibt eine gelbe, in Wasser lösliche Masse, die sich gegen Säuren gleich anderer Schwefelleber verhält. VAUQUELIN.

[D. *Schwefligsaures Lithon*. — $\text{LO,SO}^2 + 6\text{HO}$. Man leitet schweflige Säure durch Wasser, worin kohlen-saures Lithon suspendirt ist. Weiße faserige Krystalle. Danson (*Quart. Journ. of Chem. Soc.* 2, 207).

E. *Unterschwefelsaures Lithon*. $\text{LO,S}^2\text{O}^3 + 2\text{HO}$. Bildet unbestimmbare Krystalle, zerfließt an der Luft und ist theilweise in Weingeist löslich. W.]

F. *Schwefelsaures Lithon*. — a. *Einfach*. — Darstellung bei der des Lithonhydrats; der etwa stattfindende Ueberschuss an Schwefelsäure ist durch Neutralisiren mit Ammoniak und Glühen zu entfernen. — Weiße Masse; schmilzt schwierig, außer bei Gegenwart von, auch nur wenig Gyps, wo das Schmelzen schon unter der Glühhitze erfolgt. Schmeckt rein salzig; nicht bitter. ARFVEDSON.

	Trocken.		HER- MANN. PLKISCHL.	C. GME- LIN.	VAUQUE- LIN. LOVANSZKY.	KRA- SON.	ARFVED- SON.
LO	14,4	26,47	26	26,6	27,94	30,8	31,59
SO ³	40	73,53	74	73,4	72,06	69,2	68,41
LO,SO ³	54,4	100,00	100	100,0	100,00	100,0	100,00

Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in glänzenden rhombischen Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft (*Fig. 93*), HERMANN, und langen Tafeln, welche an der Luft sehr schwach verwittern, C. GMELIN, beim Erhitzen verknistern und ihr Wasser verlieren, ohne in wässrigen Fluss zu kommen, sich sehr leicht in Wasser lösen, ARFVEDSON, in helfsem nicht merklich reichlicher, als in kaltem, HERMANN, und auch leicht in Weingeist, KASTNER (*Kastn. Arch.* 16, 322).

[129]	Krystallisirt.		HAGEN.	ARFVED- SON.	C. GMELIN.	HER- MANN.	VAUQUE- LIN.
LO	14,4	22,71	22,61	26,87	27,25	85,7	87,5
SO ³	40	63,09	62,42	58,86	58,34		
HO	9	14,20	14,97	14,27	14,41	14,3	12,5
LO,SO ³ + Aq	63,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0

b. *Saures*. — Durch Abdampfen von a mit Schwefelsäure und Glühen erhält man ein leichter schmelzbares Salz, ARFVEDSON, welches erst bei heftigem Glühen die überschüssige Säure in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoffgas verliert. C. GMELIN. Aus seiner Auflösung in Wasser schießt jedoch a in besonders schönen Krystallen an, nur durch anhängende Mutterlauge sauer reagirend. ARFVEDSON.

G. *Schwefelkoklenstoff-Schwefellithium* und *Hydrothiocarbon-Lithon*. — Die pomeranzengelbe Auflösung gibt beim Eintrocknen eine Salzmasse, die an der Luft noch leichter feucht wird, als das Kali- und Natron-Salz, und sich leicht in Wasser und auch in Weingeist löst. BERZELIUS.

Lithium und Selen.

Selenigsaures Lithon. — Schmilzt noch unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden, perlglänzenden Masse, von großblättrigem Krystallgefüge erstarrt; wird an der Luft feucht. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 194).

Lithium und Iod.

[A. *Iodlithium*. — $\text{LI} + 6\text{HO}$. Bildet nadelförmige Krystalle, gewöhnlich von gelber Farbe, die von freiem Iod herrührt; zerfließlich; enthält 28,30 Proc. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 66, 79). W.]

B. Iodsaures Lithon. — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen wasserfreie Salzirinden, in 2 Th. kaltem, in nicht viel weniger heissem Wasser löslich. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 555).

[C. *Ueberiodsaures Lithon* löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird durch Weingeist zersetzt. RAMMELSBURG. — W.]

Lithium und Brom.

Bromsaures Lithon. — Die wässrige Lösung in der Evaporations-Glocke über Vitriolöl bis zum Syrup verdunstet, liefert Nadeln, die bei längerem Verweilen in der Glocke verwittern, aber an freier Luft rasch zerfließen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 63).

Lithium und Chlor.

A. Chlor-Lithium. — Krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Sonne in Würfeln, vom Geschmack des Kochsalzes, C. GMELIN, bleibt bei raschem Abdampfen als Salzirinde, ARFVEDSON. Schmilzt in der dunkeln Glühhitze, ARFVEDSON, und verdampft in der Weisglühhitze, C. GMELIN; es ist flüchtiger als Chlorkalium, minder flüchtig [130] als Chlornatrium. H. ROSE. In offenen Gefäßen verdampft es schon bei schwachem Glühen, und verliert dabei etwas Chlor durch Bildung von etwas kohlensaurem Lithon. HERMANN, H. ROSE.

Vierfach-gewässertes Chlorlithium oder **dreifach-gewässertes salzsaures Lithon.** — Chlorlithium, an der Luft zerfließend, bildet allmählig große rechteckige Säulen, mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten Flächen zugespitzt [wohl isomorph mit gewässertem Chlornatrium u. s. w.]; bei raschem Krystallisiren entstehen federartig vereinigte Nadeln, wie beim Salmiak. Beim Erwärmen kommen die Krystalle in wässrigen Fluss, worauf sie trocknen. Auf Papier gelegt, oder mit den Fingern berührt, werden sie augenblicklich von der Berührungsstelle aus durch die ganze Masse undurchsichtig und zerfallen dann beim geringsten Stofs zu einem Krystallpulver. HERMANN.

Das trockne und das gewässerte Chlorlithium zerfließt äusserst rasch an der Luft, löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist, selbst absolutem, der dann mit rother Flamme verbrennt. C. GMELIN.

	Trocken.	ARFVEDSON.			Gewässert.		HERMANN.
L	6,4	15,31	22,39	LCI	41,8	53,73	53,64
Cl	35,4	84,69	77,61	4 HO	36	46,27	46,36
LCI	41,8	100,00	100,00	LCI,4Aq	77,8	100,00	100,00

[Nach RAMMELSBURG (*Pogg.* 66, 79) enthalten die Krystalle nur 2 At. Wasser.

B. — Chlorsaures Lithon. $\text{LO,ClO}_5 + \text{HO}$. Bildet eine strahlige Masse. Sehr zerfließlich, schmilzt bei 50° und entwickelt bei 140° Wasser nebst Sauerstoff und geringen Mengen Chlor. Nach der Zersetzung bleibt alkalisch reagirendes Chlorlithium zurück. Das Salz ist sehr leicht löslich in Weingeist. W.]

C. Ueberchlorsaures Lithon. — Man löst kohlensaures Lithon in der wässrigen Säure, dampft zur Trockne ab, löst in Weingeist, welcher etwa beigemischtes Kalisalz zurücklässt, und lässt das Filtrat in der Darre verdunsten. — Lange durchsichtige zerfließliche Nadeln. SERULLAS.

Lithium und Fluor.

A. *Fluor-Lithium*. — Krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in sehr kleinen, undurchsichtigen Krystallkörnern, welche bei anfangendem Glühen zu einer durchsichtigen, beim Gestehen wieder trübe werdenden, Masse schmelzen. Sehr schwer in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 17).

B. *Flusssaures Fluorlithium*. — Kleine Krystalle sehr sauer schmeckend. Lässt beim Glühen Fluorlithium. Löst sich schwierig in Wasser, jedoch leichter, als das Fluorlithium. BERZELIUS.

C. *Fluor-Borolithium*. — Durch Fällung des flusssauren Borax-säure-Baryts mit schwefelsaurem Lithon. Krystallisirt, langsam bei 40° abgedampft, in großen Säulen. Schmeckt wie das Natronsalz. Wird an der Luft feucht und flüssig, wobei sich kleine, rhomboedrische, schwer [131] lösliche, nicht weiter untersuchte Krystalle abscheiden. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Lithium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Lithon*. — Rhombische Säulen, C. GMELIN, die in gelinder Hitze zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen; schmeckt wie Salpeter, ARFVEDSON, schmeckt sehr stechend, VAUQUELIN, C. GMELIN. Zerfließt äußerst schnell an der Luft; auch in starkem Weingeist löslich. C. GMELIN.

B. *Phosphorsaures Lithon-Ammoniak*. — Fällt beim langsamen Abdampfen eines wässrigen Gemisches eines Lithonsalzes mit phosphorsaurem Ammoniak in durchsichtigen Körnern nieder. Bildet sich nicht bei überschüssiger Phosphorsäure oder zu verdünnter Lösung, bei deren Abdampfen Ammoniak entweicht. — Gleicht im Aeußern dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak; schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter Verlust des Ammoniaks; worauf es sich mit salpetersaurem Kobaltoxyd blau färbt. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 213).

C. *Schwefelsaures Lithon-Ammoniak*. — Tafelförmige, leicht lösliche Krystalle; welche beim Glühen einfach-schwefelsaures Lithon lassen. ARFVEDSON.

Lithium und Natrium.

Phosphorsaures Lithon-Natron. — Bildet sich beim Abdampfen eines wässrigen Lithonsalzes mit phosphorsaurem Natron zur Trockne. Die Flüssigkeit trübt sich beim Abdampfen, aber erst beim völligen Eintrocknen scheint sich der größte Theil des Doppelsalzes zu bilden, der dann beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ungelöst zurück bleibt. Dampf man ein Lithonsalz mit metaphosphorsaurem oder pyrophosphorsaurem Natron ab, so trübt sich die Flüssigkeit in ersterem Falle stärker; aber nach völligem Abdampfen ist in beiden dieselbe Menge desselben Salzes gebildet. — Weißes, leichtes Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr auf Platindraht ziemlich leicht zu einer durchsichtigen Kugel, die beim Erstarren weiß, undurchsichtig und krystallisch wird; zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in dieselbe. — Wird durch Glühen mit ätzendem oder kohlenaurem Kalk zersetzt. Glüht man das Salz mit 3 Th. Kalkhydrat, so zieht kochendes Wasser das Lithon aus, durch Abdampfen, Abfiltriren vom

kohlensauren Kalk, Sättigen des Filtrats mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist als Chlorlithium zu gewinnen. Es greift, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, womit es ein klares, beim Erkalten trüb werdendes Glas bildet, die aus Platin bestehende Unterlage nicht an; dagegen, mit kohlensaurem Kalk geschmolzen, dann mit Wasser befeuchtet, dann wieder geglüht. — Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, fast gar nicht in Wasser, welches phosphorsaures [132] Natron gelöst enthält. BERZELIUS (*Schw.* 44, 127; *Pogg.* 4, 246; *Lehrb.* 4, 192). — Löst sich in 1400 Th. Wasser von 15°, in 1233 von 60° und in 951 Th. von 100°. BRANDES (*Schw.* 59, 359).

Geglüht, nach BERZELIUS.

NaO	31,2	26,66
LO	14,4	12,31
PO ⁵	71,4	61,03
NaO, LO, PO ⁵	117	100,00

FRAMMELSBURG (*Pogg.* 66, 79) fand, dass die Zusammensetzung dieses Salzes sehr unsicher ist, indem der Lithiongehalt zwischen 21,8 und 32,15 Proc. schwankte; er schließt hieraus, dass beide Basen einander ersetzen können. Er hält es übrigens für ein drittelsaures Salz, da seine Lösung in Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt wird. W.]

Fernere Verbindungen des Lithiums.

Mit Quecksilber.

VIERTES CAPITEL.

B A R Y U M.

Geschichte. Die älteren Chemiker unterschieden Kalk und Bittererde als sogenannte *Terrae absorbentes* von den *Erden im engeren Sinne*; zu diesen *absorbirenden* oder *alkalischen Erden* wurde dann auch die 1774 von SCHERER (*Opusc.* 2, 262) entdeckte Baryterde, und die später entdeckte Strontianerde gezählt. Seit FOURCROY hat man jedoch angefangen, diese Erden, zum Theil mit Ausnahme der Bittererde, als Alkalien zu betrachten, da sie deren vorzüglichste Charaktere besitzen, und sich von den früher betrachteten nur durch geringere Löslichkeit ihrer selbst und ihrer Verbindungen mit Säuren in Wasser auszeichnen, daher man sie als die *minder löslichen Alkalien*, oder als *erdige Alkalien* unterscheiden könnte. — H. DAVY stellte 1808 zuerst das Baryum, Strontium und Calcium dar, deren Verbindungen mit Quecksilber BERZELIUS u. PONTIN schon früher erhalten hatten.

Vorkommen. Als schwefelsaurer und als kohlensaurer Baryt; ferner im Barytocalcit, in gewissen Braunerzarten, im Kreuzstein und Brewsterit. Auch finden sich Spuren von Baryt im Wasser von Pymont, BRANDES (*Schw.* 45, 369), von Kreuznach, LÖWIG und von Luhatschivitz, PLANAVA.

Darstellung. 1. Mit Wasser zu einem Teige angemachtes und zu einer Schale geformtes Barythydrat oder kohlensaurer, salzsaurer oder salpetersaurer Baryt wird auf eine Platinplatte gestellt, welche mit dem positiven Pole einer Volta'schen Batterie von 500 Paaren in Verbindung

steht, und mit Quecksilber gefüllt, in welches der negative Draht der Batterie taucht (I, 412, unten). Das so erhaltene Baryumamalgam wird in einer, Steinöldampf enthaltenden, verschlossenen Röhre von blei-freiem Glase so lange erhitzt, bis [133] alles Quecksilber sublimirt ist.

H. DAVY. — Ist das Barythydrat mit Quecksilberoxyd gemengt, so erhält man mehr Amalgam. H. DAVY. — HARK (*N. Bibl. univ.* 23, 200; auch *J. pr. Chem.* 19, 249) stellte auf ähnliche Weise mit 2 Batterien, jede aus 100 Paaren bestehend, über 100 Quadratfuß Zink enthaltend, aus feuchtem salzsauren Baryt, der mit einer Frostmischung umgeben war, das Amalgam dar, und entfernte aus diesem das Quecksilber durch Glühen in einem eisernen Tiegel, mit eisernem Helm versehen und luftleer gepumpt. — 2. Unrein erhält man das Baryum nach H. DAVY, indem man Kaliumdämpfe über glühenden Baryt oder Chlorbaryum leitet. — 3. Man setzt salpetersauren oder reinen Baryt in einer Kohlenvertiefung oder auf einem Schiefer einem brennenden Strome von Knallgas aus, welches aus 3 Maafs Wasserstoffgas auf 1 Maafs Sauerstoffgas gemengt ist. Es entstehen unter Aufbrausen glänzende, weisse Kügelchen metallischen Baryums. Der Baryt muss wasserfrei seyn; auch muss das Knallgas nicht durch Wasser, sondern durch Oel gesperrt sein; sonst erhält man eine durchscheinende Glas- oder Horn-ähnliche Masse. CLARKE (*Gibb.* 62, 363; *Schw.* 18, 246; 21, 385; *Ann. Phil.* 17, 419).

Eigenschaften. Silberweiss, weniger, als Gusseisen, glänzend. Sinkt, obgleich mit Gasblasen umgeben, schnell im Vitriolöl nieder. Ductil; lässt sich schwierig platt drücken. Schmilzt unter der Glühhitze; verflüchtigt sich nicht beim Glühen. H. DAVY (*Phil. Transact.* 1808, 343). — Von der Farbe und dem Glanze des Eisens, von 4,0 oder etwas mehr spec. Gewicht. CLARKE.

Verbindungen des Baryums.

Baryum und Sauerstoff.

A. Baryt. BaO.

Baryumoxyd, Schwerspatherde, Schwererde, Baryterde, Terra ponderosa, Barytes, Terre pesante, Terre barotique, Baryte, Protoxyde de Baryum.

Bildung. Baryum überzieht sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer weissen Rinde von Baryt, und zerfällt zu weissem Pulver. H. DAVY, CLARKE. Die Oxydation erfolgt fast augenblicklich, indem zuerst ein strohgelber Ueberzug, dann eine dickere Oxydschicht entsteht, so dass das Auge, um die Metallfarbe wahrzunehmen, dem Strich der Feile oder des Polirstahls folgen muss. HARK. — Gelinde erhitzt, verbrennt es an der Luft mit dunkelrothem Lichte, H. DAVY; im Knallgasgebläse mit chrysolithgrüner Flamme, CLARKE. — Mit Wasser bildet es unter heftigem Aufbrausen von Wasserstoffgas Barytwasser, H. DAVY, CLARKE. Nach dem Aufbewahren unter Steinöl erfolgt das Aufbrausen viel langsamer, weil das Baryum mit einer Harzschicht bedeckt ist. HARK. — In Vitriolöl wird es unter Wasserstoffgasentwicklung zu schwefelsaurem Baryt. H. DAVY.

Darstellung. 1. Der salpetersaure Baryt wird in einem Platin- oder Thon-Tiegel oder in einer Porcellanretorte bis [134] zur vollkommenen Zersetzung zuerst gelinde, zuletzt kurze Zeit heftig geglüht, VAUQUELIN. — Man bringt den Tiegel in einem gutziehenden Windofen zu starkem Glühen, wirft einige Löffel voll gepulverten salpetersauren Baryt hinein, deckt zu, glüht, bis die Masse ganz fest geworden ist, wirft wieder salpetersauren Baryt hinein u. s. f., bis der Tiegel zur Hälfte mit Baryt gefüllt ist. Bei zu viel salpetersaurem Baryt auf einmal würde die Masse übersteigen. — Aus dem Platintiegel lässt sich der Baryt nicht gut ablösen; auch mischt sich nach BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 243)

dem Baryt viel Platinoxid bei. Vom irdenen Tiegel, den man nach dem Erkalten zerschlägt, nimmt der Baryt etwas Kieselerde, Alaunerde, Eisen und Mangan auf. — Bei zu langem Glühen zieht der Baryt Kohlensäure und Sauerstoff an. —

2. Kohlensaurer Baryt wird, mit $\frac{1}{10}$ Kienrufs oder Kohle gemengt, etwa noch mit Tragantsehmie oder fettem Oel zu einem Teige gemacht, und in einem mit Kienrufs gefütterten, gut verschlossenen Thontiegel weisgeglüht. PELLETIER. Hier bleibt der Baryt leicht entweder mit Kohle oder mit kohlensaurem Baryt gemengt; auch erzeugt sich etwas Cyanbarium, wofür die Kohle nicht völlig stickstofffrei ist. — 3. Man glüht im heftigsten Essenfeuer kohlensauren Baryt im Platintiegel bis zum Schmelzen. ABICH.

Eigenschaften. Nach 1 u. 2 grauweiße, poröse, zerreibliche Masse; nach 3 dunkelgrau, mit bläulicher Oberfläche, fest zusammenhängend. Spec. Gewicht 4,000 FOURCROY, 4,7322 ungefähr, KARSTEN. Schmilzt erst im heftigsten Essenfeuer, ABICH; vor dem Knallgasgebläse zu einer bleifarbigen Schlacke, die sich an der Luft mit einem weissen Pulver bedeckt, CLARKE. Leitet nicht die Elektrizität. — Schmeckt ätzend und alkalisch; reagirt alkalisch auf die Pflanzenfarben; wirkt ätzend auf organische Stoffe, jedoch in geringerem Maasse, als Kali und Natron, und zeigt, auch abgesehen von der Aetzkraft, giftige Wirkungen.

	Berechnung.		BERZELIUS. H. DAVY.	
Ba	68,6	89,56	89,55	89,7
O	8	10,44	10,45	10,3
BaO	76,6	100,00	100,00	100,0

(BaO = 856,88 + 100 = 956,88. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Elektrizität. — 2. Durch Kalium in der Glühhitze. — 3. Durch Wasserstoffgas in der Hitze des Knallgasgebläses. — 4. Durch Phosphor, Schwefel und Wasserstoffsäuren. — 5. Leitet man über in einer Röhre erhitzten Baryt Schwefelkohlenstoffdampf, so kommt er ins Glühen, und verwandelt sich in ein Gemenge von Schwefelbaryum und kohlensaurem Baryt. BERZELIUS. ($3\text{BaO} + \text{CS}_2 = 2\text{BaS} + \text{BaO},\text{CO}_2$).

Verbindungen. a. Mit Wasser.

α. *Barythydrat.* — Baryt zerfällt, mit Wasser angefeuchtet, unter Erhitzung, die bis zum Glühen und Schmelzen des gebildeten Hydrats gehen kann. DÜBEREINER (*Schw.* 6, 367). Der in einem Platintiegel geschmolzene Baryt zieht so begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, dass er den Tiegel ausdehnt. ABICH. — Man erhält das Hydrat durch Schmelzen der Barytkrystalle [135] im Silbertiegel bis zum Glühen. — Weisses Pulver, oder geschmolzene weisse Masse, von krystallischem Gefüge; bei gelinder Glühhitze zu einem Oele schmelzend.

	Berechnung.	
BaO	76,6	89,5
HO	9	10,5
BaO,HO	85,6	100,0

Verliert durch heftiges Glühen nichts von seinem Wasser, ausser sofern Kohlensäure an dessen Stelle tritt, BUCHOLZ u. GENLEN (*N. Gehl.* 4, 258); zeigt im stärksten Gebläsefeuer Gewichtsverlust, ABICH. Zieht sich, auf Kohle geblüht, unter Schmelzen und (von Zersetzung des Was-

ders herrührendem) heftigen Kochen in dieselbe, eine harte Masse bildend. BERZELIUS.

β. *Barytkrystalle*. — 1. Man löst Baryt, nach 1, 2 oder 3 bereitet, in heissem Wasser und lässt krystallisiren. Man kann zu diesem Zwecke 1 Th. salpetersauren Baryt mit 1 bis 2 Th. Schwerspathpulver mengen und glühen; die Masse bläht sich auch bei raschem Erhitzen nicht auf. MOHR (*Ann. Pharm.* 27, 27). — Oder man glüht 1 Th. salpetersauren Baryt mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Th. Eisenfeile bis zur völligen Zersetzung. ARTUS (*J. pr. Chem.* 6, 172); WITTSTEIN (*Repert.* 65, 359). — 2. Man kocht das durch Glühen von 4 Th. Schwerspath mit 1 Th. Kohle erhaltene und in Wasser gelöste Schwefelbaryum mit 1 Th. Kupferoxyd, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt ist, und, bei überschüssiger Essigsäure, Bleisalze nicht mehr fällt, filtrirt vom Schwefelkupfer ab und lässt krystallisiren. DARCET, A. VOGEL (*N. Tr.* 3, 2, 545). Die Flüssigkeit hält etwas Kupferoxyd gelöst. H. ROSK (*Pogg.* 12, 75). — 3. Man schlägt aus wässrigem salzsauren, salpetersauren oder essigsauren Baryt durch Kali in der Kälte Barytkrystalle nieder, welche man so lange mit eiskaltem Wasser oder mit Weingeist auswäscht, bis alles Kalisalz entzogen ist, dann in heissem Wasser löst und krystallisiren lässt. ANFRYE und DARCET (*A. Gehl.* 3, 325); KIRCHHOFF (*A. Gehl.* 4, 658); PESSINA (*Bruyn. Giorn.* 17, 265). — Wasserhelle, 4seitige oder gedrückt 6seitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen. — Die Krystalle, auf 100° erhitzt, schmelzen, verlieren Wasser und lassen eine weisse zerreibliche Masse, welche 20,07 Proc. (2 At.) Wasser hält; diese, im Tiegel geglüht, kommt unter heftigem Aufschäumen in Flass und lässt ruhig schmelzendes Barythydrat. SMITH (*Phil. Mag.* J. 9, 87; auch *Pogg.* 39, 196). Der Verlust der Krystalle beim Glühen beträgt 50 Proc. BUCHOLZ.

	Berechnung.		SMITH.	R. PHILLIPS.	NOAD.	H. ROSK.	DALTON.
BaO	76,6	48,61	48,21	47,28	46,94	46,66	30
9HO	81	51,39	51,79	52,72	53,06	53,34	70
BaO,9Aq	157,6	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

H. ROSK und NOAD nehmen zufolge ihrer Analysen 10 At. Wasser in den Krystallen an; doch müsste es dann 54 Proc. betragen; auch gibt NOAD zu, in den ihm von SMITH zugesandten nur 9 At. Wasser gefunden zu haben; es bleibt daher zu entscheiden, ob die wasserärmern [136] Krystalle Wasser verloren haben, oder, was wahrscheinlicher ist, ob die wasserreichern Mutterlauge eingeschlossen halten.

[FILHOL (*J. Pharm. et Chim.* 3, 7, 271; *Ann. Pharm.* 56, 222) fand bei einer neueren Untersuchung des Barythydrats nur 8 At. Wasser. W.]

γ. *Barytwasser*. — Das Barythydrat löst sich in 20 Th. kaltem, in 2 kochendem Wasser auf. H. DAVY. 1 Th. trocknes Baryt löst sich bei 13° in 35, bei 47° in 7,5 und bei 70° in 5,6 Th. Wasser. OSANN. — Farblose Auflösung, nicht durch Weingeist fällbar, welche sich an der Luft mit Häuten kohleensauren Baryts überzieht, und zuletzt zu reinem Wasser wird.

b. Mit den Säuren bildet er die *Barytsalze*. Der Baryt hat zu vielen Säuren von allen salzfähigen Basen die grösste Affinität. — Zur Darstellung der übrigen Barytsalze dient seltner der Witherit, gewöhnlich der reichlich vorkommende Schwerspath, den man durch Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandelt, welches, in Wasser gelöst und filtrirt, durch die Säure, deren Salz man bilden will, zersetzt wird.

Die Barytsalze sind von allen Salzen der Alkalien die specifisch schwersten; sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; die löslichen zeigen giftige Eigenschaften. — Viele Barytsalze ertheilen der Weingeistflamme eine grüngelbe Farbe. Die meisten lösen sich nicht oder kaum in Wasser, aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure. — Barytsalze, welche keine Metallsäure halten, mit kohlensaurem Natron in der äussern Löthrohrflamme auf Platinblech geschmolzen, bilden ein durchsichtiges Glas, welches sich beim Erkalten trübt; auf Kohle geschmolzen, zehrt sich das Gemisch in dieselbe. (Unterschied von Kalk und Erden, welche sich nicht im kohlensauren Natron lösen und welche auf der Kohle zurückbleiben.) PLATTNER (*J. pr. Chem.* 16, 467). — Die in Wasser oder Salpetersäure aufgelösten Barytsalze geben auch in sehr verdünnter Gestalt mit Schwefelsäure und mit schwefelsauren Salzen einen weissen, feinpulvrigen Niederschlag, bei grosser Verdünnung oder Säureüberschuss erst nach einiger Zeit, der sich in Salz- oder Salpeter-Säure nicht löst. Auch die wässrige Lösung des schwefelsauren Kalks fällt die Barytsalze. — Eine Lösung von salpetersaurem Baryt, welche auf 1 Th. Baryt 25000 Th. Wasser hält, trübt sich mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron stark, bei 50000 bis 100000 Th. Wasser schwach, bei 200000 bis 400000 Th. erst nach einigen Minuten, bei 800000 nicht mehr. LASAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 526). Eine Lösung von salzaurem Baryt, welche auf 1 Th. Baryt 71000 Th. Wasser hält, trübt sich mit schwefelsaurem Natron in $\frac{1}{2}$ Stunde. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Kieselflussssäure gibt mit Barytsalzen nach einiger Zeit einen krystallischen, in Salz- und Salpeter-Säure fast unlöslichen Niederschlag. Eine Lösung von salzaurem Baryt, welche 1 Th. Baryt auf 3800 Th. Wasser hält, gibt mit Kieselflussssäure noch eine leichte Fällung. HARTING. — Einfach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt die gelösten Barytsalze in weissen, in Salz- oder Salpeter-Säure unter Aufbrausen löslichen Flocken. Zweifach-kohlensaures Kali fällt ihre concentrirtere Lösung, nicht die sehr verdünnte, ausser beim Erhitzen. — Borax gibt nur bei einiger Concentration, halb-phosphorsaures oder arsensaures [137] Natron auch bei grosser Verdünnung weisse Flocken, in Salz- und Salpeter-Säure leicht löslich. Einfach phosphorsaures Natron fällt sie nicht. — Iodsaures Natron fällt aus ihnen den Baryt vollständig, als Iodsauren, als weisses, körniges Pulver, leicht in Salzsäure löslich. — Chromsaures Kali fällt die Barytsalze gelb und auch bei grosser Verdünnung vollständig. — Einfach-kleesaures oder weinsaures Ammoniak, Kali oder Natron gibt mit ihnen weisse, in verdünnter Salzsäure lösliche Niederschläge. — Freie Kleesäure und zweifach-kleesaures Kali fällt blofs aus concentrirten Lösungen nach einiger Zeit krystallischen zweifach-kleesauren Baryt. Bernsteinsäure Alkalien fällen die concentrirten Lösungen sogleich, die verdünnten erst nach einiger Zeit. — Wässriges Einfach-Cyan-Eisenkalium fällt die Lösung, wofern sie nicht zu verdünnt ist, gelbweiss. — Ueberchlorsäure und Hydrothion-Ammoniak fällen nicht die Barytsalze.

c. Mit einigen Erden und schweren Metalloxyden. — d. Mit einigen Stoffen des organischen Reichs.

B. Baryumhyperoxyd. BaO^2 .

Baryt, in einer Glas- oder Porcellan-Röhre bis zum schwachen Glühen erhitzt, absorbirt das durchgeleitete Sauerstoffgas schnell. GAY-LUSSAC u. THENARD, und zwar, wie THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 306)

vermuthete, und RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 588) bestätigte, nimmt 1 At. Baryt hierbei noch 1 At. Sauerstoff auf. — *Darstellung.* 1. Nach THENARD (I, 528). — 2. Man streut auf schwach glühenden Baryt chloresaurer Kali nach und nach in kleinen Mengen. Hierdurch kommt der Baryt ins Glühen. Man kann die erkaltete Masse durch Waschen mit kaltem Wasser vom beigemengten Chlorkalium befreien, dann bleibt Baryumhyperoxydhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu trocknen. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 26, 172). — QUESNEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* 36, 108; auch *Pogg.* 10, 620) glüht salpetersauren Baryt in einer mit Weiter-scher Sicherheitsröhre versehenen Porcellanretorte nur so lange, bis sich keine Untersalpetersäure mehr, sondern blofs noch Sauerstoffgas entwickelt; der Rückstand ist Hyperoxyd, frei von Salpetersäure. [Hierbei möchte salpetrigsaurer Baryt erhalten werden.]

Berechnung.

Ba	68,6	81,09
2 O	16	18,91
BaO ²	84,6	100,00

Das Hyperoxyd ist dunkler grau und etwas schmelzbarer, als das Oxyd. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Verwandelt sich in heftiger Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Baryt; zersetzt sich mit warmem Wasser in Sauerstoffgas und Barytwasser; mit kohlensaurem Gas in Sauerstoffgas und kohlensauren Baryt; mit Wasserstoffgas beim Erhitzen, unter Funkensprühen, in Barythydrat. Auch entziehen ihm Kohle, Boron, Phosphor, Schwefel und Metalle [138] in der Hitze, Hydrothion in der Kälte den überschüssigen Sauerstoff. GAY-LUSSAC u. THENARD. — In wässrigen Säuren löst sich das Hyperoxyd zu einem Barytsalze auf, während sein überschüssiger Sauerstoff an einen Theil des Wassers tritt, und denselben in Wasserstoffhyperoxyd verwandelt.

Das Baryumhyperoxyd bildet mit Wasser, in welchem es sich ohne Erhitzung vertheilt, das *Baryumhyperoxydhydrat* als weisses Pulver. Dieselbe Verbindung fällt, wenn man in der Kälte überschüssiges Barytwasser zu reinem oder zu salzsaurem oder salpetersaurem Wasserstoffhyperoxyd bringt, in perlglänzenden Schuppen nieder, welche sich schon durch Wasser von 100° in Sauerstoffgas und Barytwasser zersetzen, und die in kälterem Wasser nur wenig löslich sind. THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 312). — Das Hydrat scheint 6 At. Wasser zu enthalten. LIEBIG u. WÖHLER.

Baryum und Kohlenstoff.

A. Kohlensaurer Baryt. — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Witherit*. — Bildet sich schnell, wenn man Baryt, Baryt-Hydrat, -Krystalle oder -Wasser der Luft aussetzt.

Darstellung. 1. Man fällt wässrigen salzsauren oder salpetersauren Baryt durch kohlensaures Ammoniak und wäscht den Niederschlag aus. — 2. Man fällt wässriges Schwefelbaryum durch kohlensaures Natron, welches frei von schwefelsaurem ist, und wäscht aus. — Dieser Niederschlag kann leichter eine Schwefelverbindung, und, wenn man kohlensaures Kali zur Fällung anwendet, auch Kieselerde enthalten. — 3. Man füllt einen Tiegel mit dem Gemenge von 10 Th. Schwerspath, 2 Th. Kohle und 5 Th. Pottasche, glüht ihn mehrere Stunden lang stark roth, bis die Masse zusammengeschmolzen ist, schöpft sie aus, füllt den

Tiegel wieder u. s. w. Die zerstoßene Masse, durch Wasser von Schwefelkalium befreit, lässt unreinen kohlensauen Baryt. Dieser dient, um mittelst der Auflösung in verschiedenen Säuren andere Barytsalze darzustellen [die jedoch eisenhaltig werden]. ANTHON (*Repert.* 59, 326). vgl. OTTO (*Ann. Pharm.* 26, 92). — Um Krystalle von kohlensaurem Baryt zu erhalten, hängt man in ein Gemisch aus Barytwasser und wässrigem Kali einen Beutel, der Barytkrystalle enthält, und lässt die Luft einwirken. ZOEGLER (*Kunst. Arch.* 2, 17).

Krystallsystem des Witherits 3 u. 3gliedrig; Hauptform: wenig stumpfes Rhomboeder. *Fig.* 141, 137, 138 u. a. $r^3 : r^5 = 91^\circ 54'$; $r^1 : r^3 = 88^\circ 6'$; $r : \sigma = 143^\circ 23'$ u. s. f. HAUY. Spec. Gew. 4,301 MOHR, 4,3019 KARSTEN. Der künstliche erscheint meistens als ein zartes, weißes Pulver. — Schmilzt in heftigem Gebläsefeuer, ABICH, und im Knallgasgebläse, PRAFF. Fein gepulvert bläut er geröthetes Lackmus und grünt die Farbe der Veilchen. PLEISCHL. — Geschmacklos, giftig.

[139]

Berechnung.	KIRW., PELLET., KLAPR., CLEM., SCHAFF-BERZE-DESORM., BUCH- WITHE- THOU- FOUR- GOTSCH. LIUS. BÉRARD. OLZ. RING. LET. CROY.									
	BaO	76,6	77,69	77,63	77,9	78	79,94	78,6	79	90
	CO ²	22	22,31	22,37	22,1	22	20,06	21,4	21	10
	BaO, CO ²	98,6	100,00	100,00	100,0	100	100,00	100,0	100	100

Auf der mit Sauerstoffgas angefachten Kohle verflüchtigt er sich unter gelblichem Schein. — Beim anderthalbstündigen Schmelzen im heftigsten Gebläsefeuer verliert er alle Kohlensäure, ABICH (*Pogg.* 23, 314); er verliert sie bei schwächerem Glühen, wenn man Wasserdämpfe darüber leitet, welche Hydrat erzeugen. PRIESTLEY, GAY-LUSSAC und THENARD (*Recherch.* 2, 180). Schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu einem klaren Glase [von Hydrat?], welches beim Erkalten weiß und undurchsichtig wird; verhält sich auf der Kohle gleich dem Hydrat. BERZELIUS. — Zersetzt in der Kälte, bei Gegenwart von Wasser und Schütteln, schon in $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig sein gleiches Gewicht schwefelsaures Kali und sein doppeltes krystallisiertes Glaubersalz in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Kali oder Natron (*Schema* 93), während in der Hitze der umgekehrte Erfolg eintritt. KÖLREUTER (*Mag. Pharm.* 8, 181). Die Zersetzung des schwefelsauren Kali's oder Natrons in der Kälte erfolgt selbst bei gleichen Theilen und 24stündiger Einwirkung nur sehr unvollständig. GOSSMANN (*Repert.* 61, 49). — Der kohlensaure Baryt löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren, salpetersauren oder bernsteinsauren Ammoniak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 7, 453); BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 96); WITTSTEIN (*Repert.* 57, 18); WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 315). Wendet man anhaltendes Kochen an, so ist auf 1 At. kohlensauren Baryt nur 1 At. Salmiak nöthig, und es verflüchtigt sich dabei kohlensaures Ammoniak. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 9, 540), DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251). — Der kohlensaure Baryt löst sich in 4304 kaltem, in 2304 kochendem Wasser auf. FOURCROY (*Ann. Chim.* 4, 64). [1 Th. kohlensaurer Baryt löst sich in 14137 Th. Wasser von 16 bis 20°, in 15421 Th. kochendem Wasser, und in 141000 Th. einer Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak von gewöhnlicher Temperatur. FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 59, 117). W.] Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. BRACONNOT, PLEISCHL. Er löst sich nicht in wässrigen Lösungen der Kali- und Natron-Salze.

b. *Anderthalb.* — Man fällt salzsauren Baryt in der Kälte durch

wässriges anderthalb-kohlensaures Kali. Der Niederschlag ist löslicher in Wasser, als a. BOUSSINGAULT. (*Ann. Chim. Phys.* 28, 288).

	Berechnung.		BOUSSINGAULT.
2 BaO	153,2	69,89	68,5
3 CO ²	66	30,11	31,5
2 BaO, 3 CO ²	219,2	100,00	100,0

c. *Zweifach.* — Nur in wässriger Gestalt darstellbar. 1. Wässrige Kohlensäure löst nach FOURCROY $\frac{1}{830}$ kohlensauren Baryt auf. — 2. Durch Vermischen eines auflöslichen Barytsalzes mit zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron erhält man sauren kohlensauren Baryt, der bei viel Wasser [140] gänzlich in ihm aufgelöst bleibt. BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 261); LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 23, 191). Die Auflösung reagirt auf Lackmus und Veilchen alkalisch. FLEISCHL.

Baryum und Boron.

Boraxsaurer Baryt. — a. *Einfach.* — Man fällt salzsauren Baryt durch einfach-boraxsaures Kali. Der Niederschlag löst sich etwas in kaltem Wasser, noch mehr in heissem. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Durch Füllen der Boraxlösung mit überschüssigem Barytsalz und Auswaschen des Niederschlags. Dieser erscheint in wasserhaltigen lockern Flocken, zu einem zarten weissen Pulver austrocknend, welches in der Glühhitze unter Verlust des Wassers zu einem grauen, durchsichtigen Glase schmilzt. Reagirt auf Pflanzenfarben schwach alkalisch.

	Geschmolzen.		TÜNNER.			
			MANN.	L. GMELIN.	BERZELIUS.	THENARD.
BaO	76,6	52,39	52,79	54,9	55,8	57,8
2 BO ³	69,6	47,61	47,21	45,1	44,2	42,2
BaO, 2 BO ³	146,2	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0
	Ungeglüht.		TÜNNERMANN.			
BaO			76,6	46,65	46,71	
2 BO ³			69,6	42,39	41,79	
2 HO			18	10,96	11,50	
BaO, 2 BO ³ + 2 Aq	164,2	100,00	100,00			

Fällt man salzsauren Baryt durch überschüssigen Borax, so hält der geglühte Niederschlag 48,31 Proc. Baryt und 51,79 Proc. Boraxsäure. TUNNMANN.

Verhält sich gegen schwefelsaures Kali und Natron in der Kälte gleich dem kohlensauren Baryt. KÖLREUTER. — Löst sich in einigen 100 Theilen kaltem Wasser auf; die in der Hitze bereitete Auflösung lässt beim Erkalten einen Theil des Salzes als ein weisses Pulver fallen; Kohlensäure fällt daraus nach BERZELIUS kohlensauren Baryt. Löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren oder salpetersauren Ammoniak, BRETT, WACKENRODER, und in salzsaurem Baryt, H. ROSE.

c. *Sechsfach.* — Sechsfach-boraxsaures Ammoniak gibt mit Barytsalzen einen weissen Niederschlag, in viel Wasser mit alkalischer Reaction löslich. LAURENT.

Baryum und Phosphor.

A. *Phosphor-Baryum.* — Sonst *Phosphor-Baryt.* — Man erhält es mit phosphorsaurem Baryt gemengt, indem man Phosphordämpfe über

in einer Glasröhre rothglühenden Baryt leitet. Man bringt in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Weite trocknen Phosphor, hierauf, 2 Zoll davon entfernt, [141] Stücke von Baryt, erhitzt den Theil der horizontal liegenden Röhre, welcher den Baryt enthält, zwischen Kohlen zum gelinden Glühen und bringt dann mittelst Kohlenfeuers oder der Weingeistlampe den Phosphor in gelindes Kochen; bis er verflüchtigt ist. — Entfernt man zuvor mittelst eines Stroms von Wasserstoffgas aus der Röhre alle Luft, und leitet dann den Phosphordampf, mit Wasserstoffgas gemengt, über den Baryt, so nehmen 74,04 Th. Baryt 25,96 Th. Phosphor auf = 7 At. Baryt auf 6 At. Phosphor, indem 5 At. Einfach-Phosphorbaryum und 1 At. halbphosphorsaure Baryt entstehen ($7\text{BaO} + 6\text{P} = 5\text{BaP} + 2\text{BaO},\text{PO}^3$). DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 32, 364). [Sollte nicht $3\text{Ba},\text{PO}^3$ entstehen, nach der Formel: $8\text{BaO} + 6\text{P} = 5\text{BaP} + 3\text{BaO},\text{PO}^3$?] — Braunschwarz, metallglänzend, ziemlich hart. DUMAS. Leichtflüssig. — Zersetzt sich in Wasser in Phosphorwasserstoffgas und in unterphosphorigsauren Baryt. DULONG. Wird durch Chlor in der Kälte nicht merklich zersetzt, aber beim Erhitzen unter Erglügen in Chlorphosphor, Chlorbaryum und phosphorsauren Baryt. DUMAS.

B. Unterphosphorigsaurer Baryt. — 1. Man zersetzt Phosphorbaryum durch Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. DULONG. — 2. Man kocht Barytwasser mit Phosphor, bis sich kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, filtrirt vom zugleich erzeugten phosphorsauren Baryt ab, verdunstet im Vacuum über Vitriolöl, löst die bleibende, nicht krystallische Masse in heißem Wasser und kühlt ab.

H. ROSE. Da das förmliche Kochen des Barytwassers mit dem Phosphor unnöthig ist, so kann man den Kolben fast ganz mit Flüssigkeit füllen und ihn in die Wärme setzen, und dadurch die Explosion verhüten, welche das Phosphorwasserstoffgas mit der Luft bewirkt. WURTZ. [Eine gusseiserne Flasche möchte dienlich sein.] — Statt Barytwasser dient auch die Lösung des gewöhnlichen Schwefelbaryums, welche mehr als 1 At. Schwefel zu enthalten pflegt, schon in der Kälte wirkt und ihre gelbe Farbe verliert, indem der Phosphor den überschüssigen Schwefel entzieht, und sich dann mit Wasser in Hydrothion, welches an das Einfach-Schwefelbaryum tritt, und in unterphosphorige Säure zersetzt. Beim Erwärmen erfolgt heftige Entwicklung von leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, später auch von etwas Hydrothiongas. Zuletzt erhält man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt und von Hydrothion-Schwefelbaryum, welches nicht durch Phosphor zersetzt wird. Man zerstört dieses durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. So erhält man Salz b. WURTZ.

a. Mit 2 At. Wasser. — 1. Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum über Vitriolöl, welches schon mit Wasser beladen ist, H. ROSE; dessgl. aus der Lösung in überschüssiger unterphosphoriger Säure, von welcher nichts in die Krystalle eingeht, so dass sie nach dem Waschen neutral sind. WURTZ. — 2. Bleibt beim Austrocknen des Salzes b bei 100° zurück. WURTZ. — Nach 1) glänzende quadratische Tafeln. WURTZ.

b. Mit 3 At. Wasser. — Krystallisirt beim Erkalten der heißen wässrigen Lösung, H. ROSE; oder bei behutsamem Versetzen derselben mit Weingeist bis zu anfangender Trübung und Hinstellen, WURTZ. — Perlglänzende biegsame [142] Säulen. H. ROSE. Weißse Nadeln, in trockenem Zustande luftbeständig, bei 100° 6,28 Proc. Wasser verlierend. — Beim Erhitzen entwickelt das Salz zuerst Wasser, dann viel leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, dann ein wenig schwerentzündliches und lässt 80,14 Proc. eines röthlichen Gemenges von wenig Phosphoroxyd mit halbphosphorsaurem Baryt. H. ROSE ($2(\text{BaO},2\text{H}_2\text{O},\text{PO})$)

$= 2\text{BaO}, \text{PO}^3 + \text{PH}^3 + \text{HO}.$) — Die concentrirte Lösung, mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt viel Wasserstoffgas unter Fällung von phosphorigsaurem Baryt. WURTZ. $(2(\text{BaO}, 2\text{HO}, \text{PO}) + 2\text{KO} = 2\text{BaO}, \text{PO}^3 + 2\text{KO}, \text{PO}^3 + 4\text{H}.)$

Das Salz b löst sich in 3,5 Th. kaltem, in 3 Th. kochendem Wasser, WURTZ; nicht in Weingeist, H. ROSE. vgl. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* 2, 141); H. ROSE (*Pogg.* 9, 370; 12, 83); WURTZ (*Ann. Pharm.* 43, 323).

Mit 2 At. Wasser.			H. ROSE α.	Mit 3 At. Wasser.			WURTZ β.	H. ROSE γ.
BaO	76,6	57,16	85,57	BaO	76,6	53,57	53,44	52,16
PO	39,4	29,40		PO	39,4	27,55	27,46	
2 HO	18	13,44	14,43	3 HO	27	18,88	19,10	21,01
BaO, 2HO, PO	134	100,00	100,00	+ Aq	143	100,00	100,00	

α sind Krystalle, aus der Lösung im Vacuum über wasserhaltigem Vitriolöl erhalten; β sind Krystalle, aus der wässrigen Lösung beim Erkalten angeschossen; γ ist die trockne Masse, welche im Vacuum über Vitriolöl bleibt.

C. *Phosphorigsaurer Baryt.* — a. *Halb.* — Fällt beim Vermischen des halb-phosphorigsauren Ammoniaks mit salzsaurem Baryt erst nach einiger Zeit als eine weiße, sich an das Gefäß anlegende Krystallrinde nieder, die an trockner Luft verwittert. BERZELIUS. — Das getrocknete Salz, in einer Retorte geglüht, entwickelt beim Glühen, außer Spuren von Wasser und Phosphor, reines Wasserstoffgas und lässt halb-[pyro-]phosphorsauren Baryt, durch wenig Phosphoroxyd bräunlich gefärbt. $(2\text{BaO}, \text{PO}^3, 2\text{HO} = 2\text{BaO}, \text{PO}^5 + \text{H}).$ H. ROSE (*Pogg.* 9, 23). — Mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, lässt es halb-phosphorsauren Baryt. BERZELIUS. — Löst sich leicht in Salmiak haltendem Wasser. WACKENRODER. Löst sich sehr wenig in Wasser, bei dessen Verdunsten es krystallisiert; zerfällt bei stärkerem Erhitzen mit Wasser in ein basischeres Salz, welches in perlgänzenden Blättchen niederfällt, und in ein gelöst bleibendes saures. DULONG.

Berechnung.		BERZELIUS. H. ROSE. VAUCQUELIN.			
2 BaO	153,2	67,61	67,24	66,65	51,3
PO ³	55,4	24,45	24,31	25,30	41,7
2 HO	18	7,94	8,45	8,05	7,0
2 BaO, PO ³ , 2Aq	226,6	100,00	100,00	100,00	100,0

Fällt man wässrigen einfach-phosphorsauren Baryt durch überschüssiges Ammoniak, digerirt, filtrirt und wäscht, wegen der Löslichkeit, [143] nicht zu lange aus, so bleibt ein Salz, 69,47 (5 At.) Baryt, 28,85 (3 At.) phosphorige Säure und 1,65 (2 At.) Wasser haltend. H. ROSE.

b. *Einfach.* — Man digerirt a mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge wässriger phosphoriger Säure, und verdunstet das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl. — Kleine körnige Krystalle. — Bläht sich, in einer Retorte erhitzt, stark auf, entwickelt ein nicht von selbst entzündliches Gemenge von Wasserstoffgas und viel Phosphorwasserstoffgas, und lässt einen Rückstand, frei von Phosphoroxyd, welcher auf 55,9 Th. (10 At.) Baryt 46,1 Th. (9 At.) Phosphorsäure hält. Lässt, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, 95,8 Proc. geschmolzenen einfach-phosphorsauren Baryt. — Leicht in Wasser löslich. H. ROSE. (*Pogg.* 9, 215).

	Krystallisirt.		H. Rosm.
2 BaO	153,2	49,42	49,59
2 PO ³	111,8	36,07	35,83
5 HO	45	14,51	14,58
2 (BaO, 2HO, PO ³) + Aq?	310	100,00	100,00

D. *Gewöhnlich phosphorsaurer Baryt.* — a. *Drittel.* — Man fällt salzsauren Baryt durch drittel-phosphorsaures Natron, wobei die überstehende Flüssigkeit neutral erscheint. — Schwerer, kleinflockiger Niederschlag. GRAHAM (*Pogg.* 32, 49).

	Berechnung.	
3 BaO	229,8	76,29
cPO ³	71,4	23,71
3 BaO, cPO ³	301,2	100,00

Durch Digestion des Salzes b mit Ammoniak erhielt BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 114) ein weißes Pulver, aus der Luft keine Kohlensäure anziehend, 72,93 Proc. Baryt auf 27,07 Phosphorsäure haltend. Entweder ist dieses mit BERZELIUS als eine Verbindung von 5 At. Baryt mit 2 At. Phosphorsäure anzusehen, oder es ist ein Gemenge von a und b.

b. *Halb.* — 1. Man fügt zu wässrigem salzsauren Baryt tropfenweise gewöhnliches halb-phosphorsaures Ammoniak, so dass ersteres Salz überschüssig bleibt. BERZELIUS. Ueberschüssiges halb-phosphorsaures Ammoniak würde dem Niederschlage einen Theil der Säure entziehen, und sich in einfach-phosphorsaures Ammoniak verwandeln. MITSCHERLICH. [LUDWIG (*Arch. d. Pharm.*) fand, dass, wenn man Chlorbarium zu gewöhnlichem phosphorsauerm Natron setzt, immer 2 BaO, HO, PO³ niedergeschlagen wird, und mehr oder weniger Phosphorsäure in Lösung bleibt; ferner, dass wenn phosphorsaurer Baryt in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wird, ebenfalls Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist. W.] — Weißer pulveriger Niederschlag; schmilzt im Feuer zu grauem Schmelz. BERZELIUS. — Verhält sich in der Kälte gegen wässriges schwefelsaures Kali oder Natron wie der kohlen saure Baryt. KÖLREUTER. Diese Zersetzung ist höchst unvollständig. GOSSMANN. — Löst sich leicht in wässriger Phosphor-, Salz- oder Salpeter-Säure. Löst sich leicht in Wasser, welches salz-, salpeter- oder bernstein-saures Ammoniak hält, daraus durch wenig Ammoniak theilweise, durch mehr völlig fällbar. H. ROSE, BRETT, WITTSTEIN. Löst sich bei 22,5° in 400 Th. Essigsäure von 1,032 spec. Gewicht. Löst sich bei 20° in 20570 Th. Wasser. BISCHOF.

[144] Bringt man bei 20° überschüssigen phosphorsauren Baryt mit Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. zusammen, die mit verschiedenen Mengen von Wasser gemischt ist, so lösen sich sehr verschiedene Mengen: a gibt die Menge von Wasser auf 100 Th. der Salpetersäure an; b die Menge des Gemisches, welche nöthig ist, um 1 Th. phosphorsauren Baryt zu lösen; c die Mengen von phosphorsauerm Baryt, welche durch 100 Th. Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. gelöst werden, je nachdem sie mit mehr oder weniger viel Wasser verdünnt sind. BISCHOF (*Schw.* 67, 39).

a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	1563	0,062	396	57	8,74	1000	22	49,91
79,2	318	0,56	475,2	45	12,88	1100	45	20,79
158,4	155	1,67	700	52	15,53	1700	66	27,30
237,5	107	3,16	800	48	18,68	2300	63	38,02
316,8	69	6,03	900	30	33,02	2900	74	39,16

Also lösen 100 Th. Salpetersäure von 1,275 spec. Gew. am meisten auf, wenn sie mit der 10fachen Wassermenge verdünnt sind. [Ohne Zweifel erfolgt die

Auflösung, indem die Salpetersäure den halb-phosphorsauren Baryt in salpetersauren Baryt und löslichen einfach-phosphorsauren Baryt zersetzt. Je concentrirter sie ist, desto weniger ist der salpetersaure Baryt in ihr löslich; daher ist eine gewisse Verdünnung erforderlich; eine zu große schwächt vielleicht die zersetzende Wirkung der Salpetersäure.] — Wasser, welches nur $\frac{1}{40000}$ Salpetersäure hält, löst mehr als das Doppelte von dem, was reines Wasser löst. BISCHOF.

c. **Zweidrittel**. — Sättigt man wässrige Phosphorsäure mit Salz b, und fügt Weingeist hinzu, so fallen große Flocken nieder, welche nach dem Aussüßen mit Weingeist und Trocknen ein weißes leichtes Pulver, und nach dem Glühen, wobei Aufblähen erfolgt, eine graue blasige Masse darstellen. BERZELIUS. [Nach dem Glühen ist es wohl pyro- und meta-phosphorsaurer Baryt.]

	Geglüht.	
3 BaO	229,8	61,67
2 PO ⁵	142,8	38,33
3 BaO, 2PO ⁵	372,6	100,00

d. **Einfach**. — Einfach-phosphorsaures Natron fällt nicht den salzsauren Baryt; der geringste Zusatz von Ammoniak macht hierauf einen Niederschlag. MITSCHERLICH. — Man löst halb-phosphorsauren Baryt in wässriger Phosphorsäure bis zu deren Sättigung auf, dampft die Auflösung allmählig ab und presst die anschließenden Krystalle zwischen Fließpapier aus. Die syrupdicke Mutterlauge ist Phosphorsäure, beinahe Baryt-frei. Dieselben sind weiß, gleichen, auch im Geschmack, dem salzsauren Baryt, nur dass sie etwas sauer schmecken und Lackmus röthen. Luftbeständig. In der Glühhitze verwandeln sie sich unter Aufschäumen und Verlust des Wassers in eine schwammige, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse. BERZELIUS. — Das Salz löst sich in wässriger Phosphorsäure und einigen anderen Säuren ohne Zersetzung; mit viel Wasser zusammengebracht, zerfällt es in halb-saures, welches ungelöst bleibt, und in verdünnte [145] Phosphorsäure, welche nur wenig Baryt enthält. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 153; 11, 114).

	Geglüht.			BERZELIUS.		Krystallisirt.		BERZELIUS.	
BaO	76,6	51,76	52,2			BaO	76,6	46,15	46,46
PO ⁵	71,4	48,24	47,8			c PO ⁵	71,4	43,01	42,54
						2 HO	18	10,84	11,00
BaO, PO ⁵	148	100,00	100,0			BaO, 2HO, cPO ⁵	166	100,00	100,00

E. **Halb-pyrophosphorsaurer Baryt**. — Wässriges halb-pyrophosphorsaures Natron gibt mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag, welcher 67,33 Baryt auf 32,67 Pyrophosphorsäure hält. HESS (*Pogg.* 18, 71). Der pyrophosphorsaure Baryt löst sich nicht in Salmiak-haltendem Wasser. WACKENRODER.

[Weißes amorphes Pulver, etwas in Wasser löslich, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und wässrigem pyrophosphorsauren Natron, löslich in Wasser, welches schweflige Säure enthält, wie auch in einem großen Ueberschuss von Pyrophosphorsäure. — Das gewässerte Salz enthält 1 At. Wasser. SCHWARZENBERG. W.]

F. **Metaphosphorsaurer Baryt**. — Man fällt metaphosphorsaures Natron, durch Glühen des gewöhnlichen einfach-phosphorsauren Natrons erhalten, und in wenig Wasser gelöst, durch überschüssigen salzsauren Baryt, wäscht den reichlichen gallertartigen Niederschlag und trocknet. — Die erhaltene durchscheinende spröde Masse entwickelt in der Roth-

glühhitze Wasser und schmilzt unvollständig. Löst sich nach dem Glühen schwierig in Salpetersäure. Löst sich nicht in heissem Wasser. Wird er aber einige Stunden lang damit gekocht, so fängt er an, sich zu lösen, immer schneller, und zwar als gewöhnlicher einfach-phosphorsaurer Baryt, Silberlösung gelb färend. GRAHAM (*Pogg.* 32, 68). Er löst sich nicht in Salmiak-haltendem Wasser. WACKENRODER.

GRAHAM.

	Geglüht.		a	b
BaO	76,6	51,76	52,04	53,62
aPO ⁵	71,4	48,24	47,96	46,38
BaO,aPO ⁵	148	100,00	100,00	100,00

Das von GRAHAM untersuchte Salz a war durch Fällung mit sehr überschüssigem salzsauren Baryt erhalten, das Salz b mit weniger überschüssigem; hier blieb die Flüssigkeit sauer.

[Trimetaphosphorsaurer Baryt. — Man erhält das Salz in schiefen rhombischen Prismen, wenn man Lösung von 1 Th. des Natronsalzes in 10 oder 15 Th. Wasser zu einer beinahe gesättigten Lösung von 2 oder 3 Theilen Chlorbaryum mischt, den zuerst entstandenen Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen lässt. FLEITMANN und HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 304). W.]

[G. Dimetaphosphorsaurer Baryt. Durch Mischen einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum. Nach einiger Zeit scheiden sich kurze spießige Krystalle aus, die sehr wenig in Wasser löslich sind und von Salz- oder Salpeter-Säure selbst im Kochen wenig angegriffen werden. Von concentrirter Schwefelsäure leicht zersetzt, — Gibt beim Digeriren mit kohlensaurem Natron wieder dimetaphosphorsaures Natron. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 254).

	Berechnung.		FLEITMANN.
2 BaO	153	43,19	43,25
2 aPO ⁵	144	46,01	46,51
4 HO	36	10,80	10,76
2 BaO,2aPO ⁵ + 4HO	333	100,00	100,52 L.]

Baryum und Schwefel.

A. Einfach-Schwefelbaryum. — Sonst: Schwefelbaryt. — 1. Man leitet über, in einer Röhre erhitzten, Baryt Hydrothiongas, so lange sich Wasser bildet. BERZELIUS. — 2. Gepulverter schwefelsaurer Baryt lässt sich in der Glühhitze durch Wasserstoffgas leicht reduciren. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 291). — 3. Man glüht schwefelsauren Baryt mit Kohle ($\text{BaO}, \text{SO}^5 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}$). Man glühe stark oder schwach, so erscheint die wässrige Lösung des Schwefelbaryums blassgelb, und gibt mit Säuren einen geringen Niederschlag von Schwefel, in beiden Fällen ungefähr gleichviel. H. ROSE (*Pogg.* 55, 537). Also wird der meiste schwefelsaure Baryt zu Einfach-Schwefelbaryum reducirt, aber ein kleiner Theil zu Mehrfach-Schwefelbaryum [Dreifach?] und Baryt. ($3\text{BaO}, \text{SO}^3 = 100 = 2\text{BaO} + \text{BaS}^2$). [146] a. 100 Th. schwefelsaurer Baryt, in einem Kohlentiegel heftig weisgeglüht, liefern 72 Th. Schwefelbaryum. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 231). — b. Um aus natürlichem schwefelsauren Baryt andere Baryumverbindungen zu erhalten, setzt man ihn mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Th. Kohle einer starken Rothglühhitze aus. Da die Masse nicht schmilzt, so muss der Schwerspath feingepulvert und mit der Kohle genau gemengt werden; Zusatz von Harz, Oel, Mehl u. s. w., welche das Zusammenkleben der Theilchen befördern, ist dienlich. —

[Eine gute Methode ist, Schwerspath mit dem dritten Theil seines Gewichts bitumenreicher Kohle zu glühen. W.]

a. Man glüht das Gemenge in einem bedeckten Irdenen oder besser gusseisernen Tiegel. Das Glühen ist mehrere Stunden lang zu unterhalten, bis sich aus der Masse kein Kohlenoxydgas mehr entwickelt. Hierzu eignet sich bei grösseren Mengen das Feuer des Töpfer- oder Ziegel-Ofens. BRAZZELIUS empfiehlt 8 Th. Schwerspath, 1 Th. Kohle, 2 Th. Harz und 2 Th. Roggenmehl.

β. Man formt aus 1 Th. Schwerspathpulver und $\frac{1}{4}$ Th. Kohle oder besser Steinkohlenrufs mittelst zugesetzten Kleisters von $\frac{1}{8}$ Th. Mehl Stangen. Nach dem Trocknen derselben füllt man einen Windofen 1 Fufs hoch mit glühenden Kohlen, schichtet hierüber die Stangen mit frischer Kohle, bedeckt das Ganze mit einigen glühenden Kohlen, und, wenn der Ofen in volle Gluth geraden ist, bedeckt man die Kohlen mit Asche und Backsteinen und verschleift den Ofen. Nach dem Erkalten zeigen sich die Stangen in Schwefelbaryum verwandelt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 35, 115). OTTO (*Ann. Pharm.* 26, 92) umwickelt die Stangen mit Papier. Einen Ofen hierzu beschreibt ANTHON (*J. pr. Chem.* 8, 406).

γ. Um Schmelzung und dadurch leichtere Zersetzung des schwefelsauren Baryts zu bewirken, kann man eine Kalium- oder Natrium-Verbindung dem in einem Tiegel zu glühenden Gemenge von Schwerspath und Kohle zufügen. Dieser Zusatz schadet nichts, wenn man aus dem gelösten Schwefelbaryum durch kohlen-saures Natron kohlen-sauren Baryt zu fällen beabsichtigt; sollen aber daraus durch Zusatz von Salzsäure u. s. w. andere Barytsalze dargestellt werden, so ist wiederholtes Umkrystallisiren derselben nöthig, um das beigemischte Kali- oder Natron-Salz zu beseitigen. — BUCHOLZ (*A. Gehl.* 1, 310) glüht 4 Th. Schwerspath mit $\frac{1}{2}$ (besser 1) Th. Kohle und 1 Th. Kochsalz. — DUFLOS (*Br. Arch.* 36, 275) glüht 12 Th. Schwerspath mit 3 Th. trockenem schwefelsauren Natron und 2 Th. (besser 3 Th.) Kohle.

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Schwefelbaryum wird in kochendem Wasser gelöst und von unzersetztem Schwerspath, Kohle, Schwefeleisen und andern Unreinigkeiten abfiltrirt, bevor man die Säure zufügt, deren Salz man erhalten will.

Glüht man gepulverten eisenfreien schwefelsauren Baryt mit wenig Kohlenstoff-haltender Materie, so erhält man den *Bologneser Leuchtstein* (I, 180), welcher als ein Gemenge von Schwefelbaryum und unzersetztem schwefelsauren Baryt zu betrachten sein möchte.

Das nach 3, a, erhaltene Schwefelbaryum ist weifs, an einigen Stellen grau, lose zusammenhängend, krystallisch-körnig. BERTHIER. — Das nach 3, b, a und β aus Schwerspath dargestellte ist, wohl weil dieser Schwefeleisen zu enthalten pflegt, gelblich oder fleischroth.

Berechnung.

Ba	68,6	81,09
S	16	18,91
BaS	84,6	100,00

Das Schwefelbaryum 3, a, bleibt beim Rösten fast unverändert, [147] und verpufft unvollständig mit chloressaurem, vollständig mit salpetersaurem Kali. BERTHIER. Wasserdampf über rothglühendes Schwefelbaryum geleitet, verwandelt es unter Freiwerden von Wasserstoffgas in schwefelsauren Baryt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 386). Es entwickelt mit wässrigen Säuren, selbst mit Salpetersäure und Salpetersalzsäure, reichlich Hydrothiongas. BERTHIER. An der Luft, deren Wasser und Kohlensäure einwirken, entwickelt es gleichförmig und anhaltend Hydrothiongas. Es möchte sich eignen, um in Zimmern solcher Kranken, denen das Einathmen von Hydrothiongas dienlich ist, dieses zu verbreiten.

Mit Wasser zerfällt das Einfach-Schwefelbaryum in Baryt und in Hydrothion-Schwefelbaryum ($2\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{BaO} + \text{BaS,HS}$), oder in Baryt und Zweifach-Hydrothion-Baryt ($2\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaO} + \text{BaO, 2HS}$). Dies

geht aus folgenden Versuchen von H. Rosz (Pogg. 55, 415) hervor: Behandelt man aus schwefelsaurem Baryt mit überschüssiger Kohle in der Weisglühhitze dargestelltes Schwefelbaryum 9mal nacheinander mit zur Lösung des Ganzen unzureichenden Mengen kalten Wassers, welches jedesmal 24 St. lang in verschlossener Flasche darauf einwirkt, so sind die 2 ersten Lösungen blassgelb, geben mit Salzsäure aufser viel Hydrothiongas einen Niederschlag von Schwefel, und entwickeln mit neutralem schwefelsauren Manganoxydul reichlich Hydrothiongas. Also halten sie Hydrothion-Schwefelbaryum (Zweifach-Hydrothion-Baryt) nebst etwas Mehrfach-Schwefelbaryum. Die dritte Lösung verhält sich wie Einfach-Schwefelbaryum (Einfach-Hydrothion-Baryt) mit einem kleinen Ueberschusse von Hydrothion. Die vierte eben so, jedoch mit einem kleinen Ueberschusse von Baryt. Dieser wird in der fünften bis siebenten Lösung immer mehr vorwaltend, und die achte und neunte Lösung verhält sich wie reines Barytwasser.

Eine Lösung des Schwefelbaryums in nicht zuviel kochendem Wasser, in verschlossener Flasche einige Jahre hingestellt, setzt zuerst Barytkrystalle ab, dann schuppige Krystalle (a), welche ein Gemisch von Barytkrystallen und gewässertem Einfach-Schwefelbaryum sind, hierauf doppelt 6seitige Pyramiden (b), dieselben Bestandtheile haltend, doch viel reicher an Schwefelbaryum. Die Mutterlauge, in einer Retorte immer weiter eingekocht, wobei sich fortwährend Hydrothiongas entwickelt, setzt beim Erhalten ein weisses Pulver von gewässertem Einfach-Schwefelbaryum ab (a, b, c), während Hydrothion-Schwefelbaryum gelöst bleibt. H. Rosz (Pogg. 55, 415).

Gewässertes Einfach-Schwefelbaryum oder Einfach-Hydrothion-Baryt. — Weisses Pulver, welches sich selbst bei abgehaltener Luft gelb färbt. Sogleich mit der zur vollständigen Lösung erforderlichen Wassermenge behandelt, gibt es eine Flüssigkeit, welche mit schwefelsaurem Manganoxydul kein Hydrothion entwickelt; aber eine ungenügende Wassermenge zieht Hydrothion-Schwefelbaryum aus und lässt Baryt zurück. H. Rosz.

	Berechnung.	H. Rosz: a			
BaS	84,6	61,04	56,99	53,72	51,99
6HO	54	38,96	42,09	41,82	40,99
BaO			0,92	4,46	7,02
BaS, 6HO	138,6	100,00	100,00	100,00	100,00

Den 3 von H. Rosz untersuchten Proben waren verschiedene Mengen von wasserhaltigem Baryt beigemischt.

[148] **Gemische des gewässerten Schwefelbaryums mit gewässertem Baryt:**

a. Schuppige Krystalle. Ungefähr: $4(\text{BaO}, 10 \text{ HO}) + 3(\text{BaS}, 6 \text{ HO})$. Lassen, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten reine Barytkrystalle anschliessen.

β. Doppelt 6seitige Pyramiden. $\text{BaO}, 10 \text{ HO} + 3(\text{BaS}, 6 \text{ HO})$. Grofs, wasserhell, stark entschieden zur 6seitigen Tafel. (Fig. 133.) H. Rosz.

	Berechnung.		H. Rosz.		Berechnung.		H. Rosz.
4 BaO	306,4	28,31	26,36	BaO	76,6	13,15	12,64
3 BaS	253,8	23,46	22,79	3 BaS	253,8	43,58	44,14
58 HO	522	48,23	50,85	28 HO	252	42,37	43,22
a	1082,2	100,00	100,00	β	582,4	100,00	100,00

B. Gewässertes Hydrothion-Schwefelbaryum oder Zweifach-Hydrothion-Baryt. — 1. Man sättigt Barytwasser oder mit Wasser zu einem Brei angemachtes und erwärmtes Einfach-Schwefelbaryum mit Hydrothion-Gas, dampft die Auflösung bei abgehaltener Luft ab, erkaltet, wobei Barytkrystalle und gelbe Säulen anschliessen, und dampft

entweder die übrige Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, wo weisse, undurchsichtige Säulen erhalten werden, oder mischt sie mit Weingeist, filtrirt sie von dem, durch die Luft des Weingeistes gefällten, unterschweifligsauren Baryt und Schwefel ab, und erkaltet bis zu -10° , wo wasserhelle 4seitige Säulen erhalten werden. — 2. Auch wenn man aus der wässrigen Lösung des Einfach-Schwefelbaryums durch Abdampfen in einer Retorte und Erkalten den Baryt und seine gewässerten Verbindungen mit Schwefelbaryum anschliessen lässt, und die übrige (wegen nicht ganz abgehaltenen Luftzutritts gelblich gefärbte) Flüssigkeit weiter abdampft und erkaltet, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Zweifach-Hydrothion-Baryt. H. ROSE. — Die Krystalle halten Wasser, welches sie beim Erhitzen unter Weisswerden verlieren. Sie verwitern an der Luft und werden weiss, unter Bildung von unterschweifligsaurem und schwefligsaurem Baryt; in einer Retorte verlieren sie, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser, dann bei anfangendem Glühen Hydrothion, und lassen dunkelgelbes Einfach-Schwefelbaryum, beim Erkalten weiss werdend. Die wässrige Lösung schlägt salzsaures Mangan unter Entwicklung von Hydrothion nieder. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 441). Sie entwickelt beim Kochen Hydrothiongas. Sie gibt mit Iod unter Fällung des Schwefels Iodbaryum und freies Hydriod. In Weingeist ist das Salz nicht löslich. H. ROSE.

C. Dreifach-Schwefelbaryum. — Glüht man 8 Th. Baryt mit 6 Th. Schwefel, so verflüchtigen sich 1,78 Th. Schwefel, und es bleibt eine Barytschwefeleber, aus welcher [149] Wasser das Schwefelbaryum mit Zurücklassung von 2,8 schwefelsaurem Baryt auflöst. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 10). [$8 : 6 - 1,78 = 76,6 : 40,4$; also kommt hier ein At. Baryt auf $2\frac{1}{2}$ Schwefel, oder 4 At. Baryt auf 10 Schwefel. $4\text{BaO} + 10\text{S} = 3\text{BaS}^3 + \text{BaO}, \text{SO}^3$]. — Erhitzt man das befeuchtete Dreifach-Schwefelbaryum, oder leitet über die glühende Verbindung Wasserdampf, so erhält man Hydrothiongas [und schwefelsauren Baryt?]. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 40, 304).

D. Gewässertes Fünffach-Schwefelbaryum oder hydrothionigen Baryt. — Durch Kochen von wässrigem Schwefelbaryum (oder Hydrothion-Schwefelbaryum, welches dabei Hydrothion entwickelt, H. ROSE) mit Schwefel. Auch durch Kochen von Barytwasser mit Schwefel, nur dass sich hierbei zugleich unterschweifligsaurer Baryt erzeugt. BERZELIUS. — Gelbe, bittere, alkalische, ätzende Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum eine blassgelbe, nicht krystalische Masse lässt, und die sich an der Luft unter Absatz von Schwefel und Bildung von unterschweifligsaurem Baryt zersetzt.

E. Unterschweifligsaurer Baryt. — Krystallisirt allmählig aus der, der Luft ausgesetzten, Auflösung des Schwefelbaryums in Nadeln: wenig in Wasser löslich. Die Krystalle, in einer Retorte erhitzt, entwickeln Wasser, Hydrothion und Schwefel und lassen ein Gemenge von Schwefelbaryum und schwefelsaurem Baryt. H. ROSE (*Pogg.* 21, 437). Sie verlieren im Vacuum über Vitriolöl bei 100° sehr wenig, bei 170° 6,14 Procent Wasser; der Rückstand, in einer Retorte allmählig bis zum Rothglühen erhitzt, gibt noch ein wenig Wasser, nebst etwas Schwefel (aber weder Hydrothion, noch schweflige Säure) und sintert zu einer gelbweissen Masse zusammen, welche aus schwefelsaurem Baryt,

schwefeligsaurum Baryt und Schwefelbaryum besteht. RAMMELSBURG (Pogg. 56, 300).

	Krystallisirt.		H. ROSK.
BaO	76,6	57,33	57,24
S ² O ²	48	35,93	36,03
H ₂ O	9	6,74	6,73
BaO, S ² O ² + Aq	133,6	100,00	100,00

[F. *Pentathionsaurer Baryt*. — BaO, S⁵O⁵. In Wasser löslich. — LENOIR erhielt ausgebildete Krystalle, indem er eine wässrige Lösung mit absolutem Weingeist mischte. — Durchsichtige, seidenglänzende Prismen, welche sich in der Flüssigkeit zu großen wohl ausgebildeten Krystallen umsetzen. W.]

G. *Tiefschwefelsaurer Baryt*. BaO, S⁴O⁵. — Unterschweifig-saurer Baryt, in Wasser vertheilt, löst sich bei Zusatz von Iod anfangs auf, bis die Menge des sich erzeugenden tiefschwefelsauren Baryts in dem Maasse zunimmt, dass er sich in Flocken ausscheidet, und zuletzt die Flüssigkeit verdickt. Starker Weingeist entzieht dem dicken Brei das Iodbaryum nebst dem überschüssigen Iod. Der als Pulver bleibende tiefschwefelsaure Baryt liefert beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung, oder bei Zusatz von Weingeist zu derselben, schöne, wasserhaltende Krystalle. [150] Diese zersetzen sich beim Erhitzen, und liefern Wasser, Schwefel und schweflige Säure, während schwefelsaurer Baryt bleibt. Verwandelt man die Säure des aufgelösten Salzes mittelst durchgeleiteten Chlors in Schwefelsäure, so beträgt der hierbei niederfallende schwefelsaure Baryt $\frac{1}{3}$ von dem, welchen das Filtrat bei Zusatz von salpetersaurem Baryt liefert. FORDOS und GÉLIS. (Compt. rend. 15, 920.) vgl. (II, 94).

H. *Niederschwefelsaurer Baryt*. — 1. Die freie Niederschwefelsäure gibt mit Barytwasser einen Niederschlag, in größern Mengen von Wasser oder in etwas Salpetersäure löslich. LANGLOIS.

[2. Wird in glänzenden Tafeln erhalten, wenn man Weingeist zu einer Lösung von kohlensaurem Baryt in Niederschwefelsäure setzt. Das Salz zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. KESLER (Pogg. 74, 249). W.]

I. *Schweifigsaurer Baryt*. — Man leitet zu, in Wasser vertheiltem kohlen-sauren Baryt schwefligsaures Gas, oder fällt salzsauren Baryt durch schwefligsaures Natron. Fällt in feinen, geschmacklosen Nadeln nieder; krystallisirt aus der Lösung in wässriger schwefliger Säure beim Verdunsten derselben in harten, durchsichtigen, enteckten Tetraedern (Fig. 14.) Kaum in Wasser löslich. FOURCROY u. VAUQUELIN (Ann. Chim. 24, 301).

[Kann in sechsseitigen Säulen erhalten werden, wenn man eine Lösung von Baryt in wässriger schwefliger Säure schwach erwärmt und einige Tage ruhig stehen lässt. Die Krystalle enthalten eine kleine Menge mechanisch eingeschlossenes Wasser; sie verknistern bei gelinder Erwärmung. MUSPRATT.

	Berechnung.		BERZELIUS. FOURCROY u. VAUQUELIN. MUSPRATT.			
BaO	76,6	70,53	— 69,74	59		68,73
SO ²	32,0	29,47	28,84	39		28,51
Wasser			1,42	2		2,46
	108,6	100,00	100,00	100		100,00 W.]

	Berechnung.		BERZELIUS.	FOURCROY u. VAUQUELIN.
BaO	76,6	70,53	69,74	59
SO ²	32	29,47	28,84	39
Wasser			1,42	2
BaO, SO ²	108,6	100,00	100,00	100

K. Unterschwefelsaurer Baryt. — Man zersetzt unterschwefelsaures Manganoxydul durch Barytwasser (I, 621 – 622), oder durch wässriges Schwefelbaryum in richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Das Salz krystallisirt bei höherer Temperatur in Verbindung mit 2, bei niedrerer, höchstens + 5° betragender, in Verbindung mit 4 At. Wasser.

α. Zweifach-gewässerter. — Glänzende, 4seitige Säulen, die mit vielen Flächen beendigt sind, GAY-LUSSAC u. WELTER, und dem 2 u. 1gliedrigen Systeme anzugehören scheinen. HEEREN. Schmeckt bitter und etwas herb. — Luftbeständig; beim Erhitzen stark verknisternd, und bei nicht sehr hoher Temperatur 29,903 Proc. Wasser und schweflige Säure entwickelnd, während 70,097 Proc. schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. WELTER und GAY-LUSSAC. Löst sich bei 8,14° in 7,17, GAY-LUSSAC, bei 18° in 4,04 und bei 100° in 1,1 Th. Wasser, nicht in Weingeist, HEEREN.

	Berechnung.		WELTER u. GAY-LUSSAC.	HEEREN.
BaO	76,6	46,0	46,03	45,93
S ² O ⁵	72	43,2	43,41	43,31
2HO	18	10,8	10,56	10,76
BaO, S ² O ⁵ + 2Aq	166,6	100,0	100,00	100,00

β. Vierfach-gewässerter. — Große Krystalle des [151] 2 und 2gliedrigen Systems. Fig. 44; u : u = 102° und 78°; a oder a' : u oder u' = 145°. HEEREN. u : u = 101° 30' und 78° 30'; a : u = 145°; spaltbar nach u. WALCHNER (Schw. 47, 245). — Verwittert schnell, die Hälfte des Wassers verlierend; schmilzt nicht in der Hitze, sondern verwandelt sich, bei unveränderter Form, in 63,79 Proc. schwefelsauren Baryt. HEEREN. (Pogg. 7, 172).

	Berechnung.		HEEREN.
BaO	76,6	41,50	41,88
S ² O ⁵	72	39,00	39,49
4HO	36	19,50	18,63
BaO, S ² O ⁵ + 4 Aq	184,6	100,00	100,00

L. Schwefelsaurer Baryt. — **a. Einfach.** Findet sich in der Natur als *Schwerspath*; bisweilen aus Witherit oder Barytocalcit erzeugt, welche von außen nach innen in schwefelsauren Baryt umgewandelt wurden. HAIDINGER (Pogg. 41, 376). — Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, über erwärmten Baryt geleitet, wird unter heftigem Erglühen des Baryts absorbiert, BUSSY (J. Pharm. 10, 370); der Baryt erglüht heftig mit wasserfreier Schwefelsäure, bei 25° geschmolzen, KUHLMANN; auch erglüht er beim Zusammenbringen mit Vitriolöl, BARRY (Ann. Phil. 18, 77); jedoch nur, wenn dasselbe auf 1 At. Säure entweder etwas weniger oder etwas mehr als 1 At. Wasser hält, KUHLMANN. Vitriolöl von 1,848 spec. Gew., welches genau 1 At. Wasser hält, geht bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Verbindung mit dem Baryt ein; berührt man aber den mit dem Vitriolöl befeuchteten Baryt an einem Punkte mit einem heißen Eisen, oder mit einem feuchten Glasstabe, so erfolgt hier die Verbindung sogleich, und pflanzt sich fort: eben so

wirkt das Aussetzen an die Luft, sofern sie Wasser hält. Dasselbe Vitriolöl, zuvor mit wenig Wasser versetzt und abgekühlt, vereint sich sogleich und unter Feuerentwicklung mit dem Baryt; bei größerm Gehalt an Wasser ohne Feuer. Auf Baryt, der an der Luft Wasser angezogen hat, wirkt es sogleich. Ist es mit wenig Wasser versetzt, so dass es sich verbinden würde, so bleibt es ohne Wirkung auf trocknen Baryt, wenn man es zuvor mit Weingelst, Aether oder Holzgelst versetzt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 22). — Schwefelsäure und ihre Salze fällen aus allen in Wasser gelösten Salzen schwefelsauren Baryt. — X-System des Schwerspaths 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 49, 61 und viele andere Gestalten; $u^1 : u = 101^\circ 32\frac{1}{4}'$; $p : l = 127^\circ 5'$ u. s. f.; splatbar nach p , u^1 und $HAUY$. — Der künstliche schwefelsaure Baryt erscheint als ein weißes Pulver. Spec. Gew. des natürlichen 4,446. MOHS. Schmilzt nach SAUSSURE bei 35° WEDGW. zu einem weißen Schmelz. Geschmacklos; nicht giftig.

	Berechnung.		FOURCROY, BERZELIUS, KLAPROTH, KIRWAN.			
BaO	76,6	65,695	65,22	65,643	66,7	67
SO ³	40	34,305	34,78	34,357	33,3	33
BaO, SO ³	116,6	100,000	100,00	100,000	100,0	100

	CLEM. u.					
	WITHERING. BUCHOLZ.	DESORM.	RICHTER. THENARD.	CHENKVIK.		
BaO	67,2	67,5	67,82	69	74,82	76,5
SO ³	32,8	32,5	32,18	31	25,18	23,5
BaO, SO ³	100,0	100,0	100,00	100	100,00	100,0

[152] Wird durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxydgas oder Wasserstoffgas zu Schwefelbaryum; durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff zu Schwefelbaryum und kohlensaurem Baryt; durch Glühen, oder, weniger vollständig, durch Kochen mit wässrigem kohlen-saurem Kali oder Natron zu kohlen-saurem Baryt, jedoch immer nur theilweise, und in der Kälte ist der Erfolg der umgekehrte. vgl. KLAPROTH (*Beiträge* 2, 70 u. 73): DULONG (*Ann. Chim.* 82, 273); PHILLIPS (*Schw.* 25, 290); KÖLBEUTER (*Mag. Pharm.* 8, 181). — Soll sich nach JOHN (*Schw.* 14, 412) durch Einkochen mit wässrigem Kali und Glühen bis zum Schmelzen vollständig in Baryt und in schwefelsaures Kali zersetzen. — Zersetzt sich, mit Chlorcalcium geschmolzen, in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk (*Schema* 52), während das in Wasser gelöste Chlorbaryum mit schwefelsaurem Kalk in schwefelsauren Baryt und wässriges Chlorcalcium zerfällt. Der schwefelsaure Baryt braucht 43000 Th. kaltes Wasser zu seiner Lösung; in heissem und in säurehaltendem Wasser ist er nicht viel löslicher. — Auch in Wasser, welches Salmiak oder Kochsalz hält, löst er sich nicht merklich. BRETT, WITTSTEIN, WACKENRODER. Fällt man aus einer wässrigen Flüssigkeit den Baryt durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, so reißt der schwefelsaure Baryt oft andere in der Flüssigkeit enthaltene Stoffe mit sich nieder, zum Theil nicht durch Auswaschen zu entfernen. Hält die Lösung salpetersaures Natron, so sind dem vollständig ausgewaschenen Niederschlag noch 2 Proc. dieses Salzes beigemischt, die sich beim Glühen zersetzen, so dass hierauf Wasser das Natron auszieht; auch von salpetersaurem (nicht von salzsaurem) Baryt reißt der schwefelsaure viel mit sich nieder, jedoch durch Waschen mit Wasser zu entziehen. MITSCHERLICH (*Pogg.* 55, 214). Auch salzsaure Bittererde, so wie Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. mischen sich dem schwefelsauren Baryt bei, welcher beim Vermischen von schwefelsaurer Bittererde u. s. w. mit salzsaurem Baryt niederfällt. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 374). — Der schwefelsaure Baryt lässt sich mit Chlornatrium oder Chlorbaryum zusammenschmelzen. BERTHIER.

b. *Saurer*. — Das neutrale Salz löst sich in Vitriolöl auf; aus der Auflösung schießen Gruppen von Nadeln an. Wasser zersetzt sie in einfach-schwefelsauren Baryt, der zu Boden fällt, und in verdünnte Schwefelsäure.

M. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelbaryum* und *Hydrothiocarbon-Baryt*. — Der krystallisirte Einfach-Hydrothion-Baryt vereinigt sich schnell mit Schwefelkohlenstoff zu einem citronengelben, nicht krystallischen Salze. Dieses löst sich in Wasser schwierig mit braungelber Farbe auf, welche durch mehr Wasser (wahrscheinlich vermöge seines Luftgehaltes) in Roth übergeht. Die Lösung, im luftleeren Raume abgedampft, lässt kleine, blassgelbe, durchsichtige Krystalle. Ein Tropfen Wasser erzeugt darauf in einigen Minuten eine rothe, beim Trocknen in ein blasseres Gelb zurückgehende Farbe. BERZELIUS.

Baryum und Selen.

[153] A. *Selen-Baryum*. — Man glüht selensauren Baryt in einem Strom von Wasserstoffgas. In Wasser löslich. BERZELIUS.

B. *Hydroseleniger Baryt*. — Hydroseleniges Kali erzeugt mit Barytsalzen einen fleischrothen Niederschlag, aus dem Säuren Selen abscheiden, der aber in der Rothglühhitze kein Selen verliert. BERZELIUS.

C. *Selenigsaurer Baryt*. — a. *Einfach*. — Durch Fällung des salzsauren Baryts mit einfach-selenigsaurem Kali. — Weißes Pulver, welches kein Wasser zu enthalten scheint, geröthetes Lackmus nicht bläuend, in der Schmelzhitze des Glases noch nicht schmelzend. Unauflöslich in Wasser, auflöslich in seleniger, Salz- und Salpeter-Säure. BERZELIUS. [Wenn einfach selenigsaures Kali zu salpetersaurem Baryt gesetzt wird, tritt eine Zersetzung ein, indem einfach selenigsaurer Baryt sich in zarten glänzenden federförmigen Krystallen absetzt. MUSPRATT. W.]

b. *Zweifach*. — Durch Auflösen des kohlensauren Baryts in wässriger seleniger Säure. — Hält die Lösung gar keinen Säureüberschuss, so liefert sie beim freiwilligen Verdunsten eine undurchsichtige weiß-körnige Krystallmasse; hält sie dagegen ein wenig mehr, als 2 At. Säure, so gibt sie beim Abdampfen runde Körner, von concentrisch strahligem Gefüge. Das Salz löst sich schwierig in Wasser; die Auflösung setzt jedoch nach dem Abdampfen das Salz nur langsam ab. Ammoniak fällt aus der Lösung das Salz a. BERZELIUS. [In höherer Temperatur entweicht Wasser und weißer Dampf von seleniger Säure. MUSPRATT. W.]

Salz a.			BERZELIUS.		Salz b.		BERZELIUS.	
BaO	76,6	57,7	57,93		BaO	76,6	40,6	40,48
SeO ²	56	42,3	42,07		2SeO ²	112	59,4	59,52
BaO, SeO ²	132,6	100,0	100,00		BaO, 2SeO ²	188,6	100,0	100,00

D. *Selensaure Baryt*. — Wird in einer schwachen Glühhitze, bei welcher der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt, durch Wasserstoffgas, oft unter Feuerentwicklung, zu Selenbaryum reducirt, wobei die Masse ihr Ansehen unverändert behält. Wird durch Schwefelsäure unvollständig zersetzt. — In Wasser so wenig löslich, wie der schwefelsaure Baryt. BERZELIUS (*Pogg.* 32, 11.)

Baryum und Iod.

A. *Iod-Baryum*. — Bildet sich, wenn man Hydriodgas über glühenden Baryt leitet, unter Feuerentwicklung. — Man versetzt in Wasser gelöstes Einfach-Schwefelbaryum so lange mit einer gesättigten Lösung des Iods in Weingeist [Iod ohne Weingeist möchte vorzuziehen sein], als noch ein Niederschlag von Schwefel entsteht, kocht das farblose Filtrat rasch, damit die Luft nicht einwirke, fast bis zur Trockne ein, löst die Masse in wenig Wasser, filtrirt [154] schnell und kocht das Filtrat im Glaskolben rasch völlig ein. O. HENRY. — Weiss; nicht schmelzbar, GAY-LUSSAC; grauweiss, aus Nadeln bestehend, HENRY. — Zersetzt sich nicht, bei abgehaltener Luft erhitzt; aber, bei Zutritt der Luft, in Baryt und verdampfendes Iod. GAY-LUSSAC.

Berechnung.			O. HENRY.
Ba	68,6	35,25	35,17
J	126	64,75	64,83
BaJ	194,6	100,00	100,00

Das Iodbaryum löst sich sehr leicht in Wasser, ohne an der Luft zu zerfließen, GAY-LUSSAC; es ist sehr zerflüßlich, O. HENRY. Die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen und Erkalten sehr feine Nadeln von *gewässertem Iodbaryum* oder *Hydriot-Baryt*. Sie verwandelt sich an der Luft unter Fällung von kohlensaurem Baryt in hydriodigen Baryt. GAY-LUSSAC. Auch in Weingeist löst sich das Iodbaryum sehr leicht. O. HENRY.

Nach GAY-LUSSAC soll sich *Iod-Baryt* erzeugen, wenn man über glühenden Baryt Ioddampf leitet.

B. *Iodsaurer Baryt*. — 1. Fällt nieder, wenn man Iod in Barytwasser auflöst, während Iodbaryum gelöst bleibt. GAY-LUSSAC. — 2. Man sättigt wässriges Dreifach-Chloriod mit kohlensaurem Baryt [oder Barytwasser] und wäscht den Niederschlag. GROSOURDY (*J. Chim. med.* 9, 428). — 3. Man fällt die concentrirte Lösung des salzsauren Baryts durch die des iodsauen Natrons. RAMMELSBURG. Das gefällte Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen. — Erscheint, in Verbindung mit Krystallwasser, als ein weißes körniges Pulver. GAY-LUSSAC. Schiefst aus der Lösung in heisser Salpetersäure beim Erkalten oder bei Zusatz von Ammoniak in kleinen Krystallen an. RAMMELSBURG. Das Krystallwasser entweicht unter 200°. Bei weiterm Glühen in einer Porcellanretorte erhält man Ioddampf, Sauerstoffgas, und als Rückstand 46,973 Proc. fünftel-überiodsauren Baryt. RAMMELSBURG. $(5(\text{BaO}, \text{JO}^5) = 5\text{BaO}, \text{JO}^7 + 4\text{J} + 180.)$ Auf glühenden Kohlen zeigt es kein Verpuffen, sondern nur bisweilen ein Leuchten. GAY-LUSSAC. Es löst sich schon in der Kälte leicht in Salzsäure unter (wohl von Chloriod-Chlorbaryum herrührender, FILHOL) dunkelgelber Färbung derselben und Entwicklung von Chlor. Löst sich schwer in warmer Salpetersäure. RAMMELSBURG. Löst sich in 3333 Th. Wasser von 18°, in 625 Th. kochendem, GAY-LUSSAC; löst sich in 1746 Th. Wasser von 15°, in 600 Th. kochendem. RAMMELSBURG.

Trocken.			Krystallisirt.		RAMMELSBURG.	
BaO	76,6	31,57	BaO	76,6	30,45	} 96,04
JO ⁵	166	68,43	JO ⁵	166	65,98	
			HO	9	3,57	
BaO, JO ⁵	242,6	100,00	BaO, JO ⁵ + HO	251,6	100,00	100,00

[155] **C. Ueberiodsaurer Baryt.** — Beim schwachen Glühen eines Gemenges von Iodbaryum mit Baryumhyperoxyd bildet sich viel überiodsaurer Baryt. RAMMELSBURG. — a. *Fünfte*. — Bleibt beim Glühen des Iodsauren Baryts zurück; wird von dem etwa beigemischtem, höchstens 1 Proc. betragenden, Iodbaryum durch Auswaschen mit Wasser befreit. — Zersetzt sich, in einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, unter heftigem Glühen mit grünlichem Lichte und Schmelzung in Wasser, Iodbaryum und freien Baryt; doch bleibt auch bei längerem Glühen ein Theil unzersetzt. — Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure. RAMMELSBURG.

Berechnung.			Oder:	Berechnung. RAMMELSBURG.		
5 BaO	383	67,79	5 Ba	343	60,71	60,07
JO ⁷	182	32,21	J	126	22,30	21,83
			12 O	96	16,99	18,10
5 BaO, JO ⁷	565	100,00		565	100,00	100,00

b. *Zweifünfte*. — 1. Man fällt salpetersauren Baryt durch einfach-überiodsaurer Natron. Die überstehende Flüssigkeit wird hierbei sauer. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 254). — 2. Man mischt ein Barytsalz mit in Salpetersäure gelöstem halbüberiodsauren Natron und fällt das Gemisch durch Ammoniak. — 3. Man fällt die Lösung von a in Salpetersäure durch Ammoniak. — Gelblicher Niederschlag, Wasser haltend, welches bei 150° entweicht. Verwandelt sich schon unter 100° größtentheils in Iodsauren Baryt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 572). — Nicht in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure löslich. BENCKISER.

Trocken.			Gewässert. RAMMELSBURG.		
5 BaO	383	51,27	5 BaO	383	48,36
2 JO ⁷	364	48,73	2 JO ⁷	364	45,96
			5 HO	45	5,68
5 BaO, 2 JO ⁷	747	100,00	5 BaO, 2 JO ⁷ + 5 Aq	792	100,00

Baryum und Brom.

A. Brom-Baryum. — Man neutralisirt wässriges Hydrobrom mit Barytwasser oder kohlen-saurem Baryt, BALARD, oder zersetzt wässriges Schwefelbaryum durch Hydrobrom, LÖWIG, dampft ab und erhitzt.

Das Brombaryum löst sich leicht in Wasser und gibt beim Abdampfen und Erkalten Krystalle von *2fach gewässertem Brombaryum* oder von *einfach-gewässertem Hydrobrom-Baryt*. Es sind wasserhelle, luftbeständige, mit den Krystallen des salzsauren Baryts isomorphe rhombische Tafeln, deren Kanten durch die Flächen eines Rhombenoktaeders abgestumpft sind, RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 237); feine Nadeln, zu undurchsichtigen Warzen vereinigt, in der Hitze schmelzend. BALARD. Schmeckt wie salzsaurer Baryt, doch herber. Durch die wässrige Lösung geleitetes [lufthaltendes?] [156] kohlen-saures Gas färbt sie gelb durch Bildung von hydrobromigem Baryt, unter Fällung von kohlen-saurem. LÖWIG. Das Brombaryum löst sich selbst in absolutem Weingeist leicht auf, worin das Chlorbaryum unlöslich ist. HÜNEFELD, PIRIA (*J. Chim. med.* 14, 65). Dieses dient zur Scheidung des Broms von Chlor. O. HENRY (*J. Pharm.* 28, 214).

Trocken.			Krystalle.		RAMMELSBURG. LÖWIG.	
Ba	68,6	46,67	BaBr	147	89,09	88,68
Br	78,4	53,33	2 HO	18	10,91	11,32
BaBr	147	100,00	BaBr, 2 Aq	165	100,00	100,00

Gmelin, Chemie. B. II. 5. A.

10

B. Unterbromigsaurer Baryt? — Durch Auflösen von wenig Brom in Barytwasser erhält man eine entfärbende Flüssigkeit, die nur wenig bromsauren Baryt absetzt und beim Verdunsten im Vacuum gelbe Krystallblättchen lässt, welche das Filfspapier, worauf man sie trocknen will, bis zur Entzündung erhitzten. Die Flüssigkeit verliert leicht ihre Bleichkraft im Licht oder in der Wärme; dessgl. bei Zusatz von überschüssigem Brom, welches die Fällung von viel bromsaurem Baryt veranlasst. BALARD.

C. Bromsaurer Baryt. — 1. Man versetzt Barytwasser mit überschüssigem Brom. Der bromsaure Baryt fällt nieder, das Brombaryum bleibt gelöst. LÖWIG. — 2. Man versetzt Barytwasser mit Chlorbrom. BALARD. — 3. Man fällt in wenig Wasser gelösten salzsauren Baryt durch gelöstes bromsaures Kali. LÖWIG. Man löst in kochendem Wasser 100 Th. bromsaures Kali, andrerseits 74 Th. krystallisirten salzsauren Baryt, oder 160 Th. trocknen essigsauren Baryt (welcher wegen des leichtern Auswaschens des essigsauren Kali's vorzuziehen ist), und mischt beide Lösungen. RAMMELSBERG.

Nadeln, BALARD; rectanguläre Säulen mit abgestumpften Kanten, RAMMELSBERG. — Die Krystalle verlieren erst über 200° ihren ganzen Wassergehalt; der Rückstand zerfällt bei stärkerm Erhitzen unter stürmischer Gas- und Feuerentwicklung sogleich in Sauerstoffgas und Brombaryum, ohne zuvor etwa einen überbromsauren Baryt zu bilden. RAMMELSBERG. Verpufft auf glühenden Kohlen mit grüner Flamme. BALARD. Wird durch Vitriolöl oder Salzsäure unter Abscheidung von Brom zersetzt. Löst sich in 130 Th. kaltem, in 24 Th. kochendem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 81 u. 86).

Trocken.			Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	
BaO	76,6	39,28	BaO	76,6	37,55	37,56
BrO ⁵	118,4	60,72	BrO ⁵	118,4	58,04	58,03
			HO	9	4,41	4,41
BaO, BrO ⁵	195	100,00	BaO, BrO ⁵ + Aq	204	100,00	100,00

Baryum und Chlor.

A. Chlor-Baryum. — Baryt, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbaryum, unter Abscheidung eines halben Maafses Sauerstoffgas, H. DAVY; in salzsaurem Gase erhitzt, verwandelt er sich schnell unter Feuerentwicklung mit rothem [157] Lichte und Bildung von Wasser in geschmolzenes Chlorbaryum. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 84, 285). Im Dunkeln leuchtet der Baryt beim Beträpfeln mit wässriger Salzsäure. HEINRICH. — Das Chlorbaryum wird durch Glühen des gewässerten Chlorbaryums, oder salzsauren Baryts in trockenem Zustande erhalten.

Weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, nach dem Erstarren durchscheinende Masse von 3,7037 KARSTEN, 3,8 RICHTER, 3,86 bis 4,156 POL. BOULLAY spec. Gewicht. Schmeckt bitter, scharf und unangenehm; wirkt ekelerregend und scharf giftig. — Wird beim Glühen für sich blofs dann alkalisch, wenn es bis zum Schmelzen geht; aber beim Glühen in Wasserdampf schon unter dem Schmelzpunkte, durch Entwicklung von Salzsäure. E. KRAUS (*Pogg.* 43, 140). Wird beim Glühen mit Schwefel zum Theil in Schwefelbaryum verwandelt. A. VOGEL (*Schw.* 21, 72). Zersetzt sich, in Wasser gelöst, durch doppelte Affinität mit salpetersaurem Kali oder Natron. KARSTEN. Wird in der Kälte durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt. H. ROSK (*Pogg.* 38, 120).

Berechnung.	TURNER.			Oder:	BERZÉ- VAL. KIR-				
					Berechnung.	LIUS.	ROSE.	WAN.	
Ba	68,6	66	65,984	BaO	76,6	73,7	73,63	75,69	76,2
Cl	35,4	34	34,016	MuO ²	27,4	26,3	26,37	24,31	23,8
BaCl	104	100	100,000	BaO, MuO ²	104	100,0	100,00	100,00	100,0

Zweifach gewässertes-Chlorbaryum oder einfach-gewässertes salzsaurer Baryt. — *Terra ponderosa salita.* — Das geschmolzene Chlorbaryum wird an der Luft undurchsichtig durch Anziehen von Wasser; 100 Th. geglühtes, nicht geschmolzenes Chlorbaryum ziehen an der Luft in einigen Tagen 17,49 Proc. (2 At.) Wasser an. v. BLÜCHER. Die Verbindung des Chlorbaryums mit Wasser erfolgt unter Wärmeentwicklung.

Darstellung. 1. Man zersetzt wässriges Schwefelbaryum durch Salzsäure. — Die filtrirte Lösung des Schwefelbaryums (II, 136) wird so lange mit Salzsäure versetzt, bis ihre gelbe Farbe verschwunden ist und bis sie Lackmus stark röthet, hierauf in einer Porcellanschale einige Zeit gekocht, damit alles Hydrothion entweiche und der Schwefel, der sonst durchs Filter gehen würde, mehr zusammenballt; dann filtrirt, abgedampft und zum Krystallisiren abgekühlt. — 2. Man sättigt Salzsäure mit kohlensaurem Baryt. — Hierzu dient theils der natürliche, theils der künstliche kohlen saure Baryt. Letzterer wird entweder nach (II, 129, 2 oder 3) erhalten; oder man kocht 1 Th. feingepulverten Schwerspath einige Stunden mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. in Wasser gelöstem kohlen sauren Kali; oder besser, man schmelzt ihn mit kohlen saurem Kali; in beiden Fällen zersetzt sich ein Theil des Schwerspaths, aber lange nicht aller, selbst bei großem Ueberschuss des kohlen sauren Kali's, mit einem Theil desselben in kohlen sauren Baryt und schwefelsaures Kali; man wäscht die Masse vollständig mit kochendem Wasser aus, welches das schwefelsaure und kohlen saure Kali entzieht; bei Anwendung von kaltem Wasser würde sich nach KÖLBEKTER'S Erfahrung der kohlen saure Baryt wieder in schwefelsauren umwandeln. [158] Aus dem ausgesüßten Pulver zieht dann Salzsäure den an Kohlen säure gebundenen Baryt aus, den unzersezt gebliebenen schwefelsauren Baryt zurücklassend. Da der Schwerspath nicht leicht frei von Eisenoxyd ist, so geht auch dieses in die Lösung über, und ist entweder durch Abdampfen, Glühen, Auflösen und Filtriren zu entfernen, oder durch Kochen der Lösung mit überschüssigem kohlen sauren Baryt oder Versetzen mit Barytwasser. — 3. Man schmelzt 2 Th. Schwerspathpulver mit 1 Th. Chlorcalcium, löst sie nach dem Ausgießen und Erstarren gepulverte Masse schnell in der 6fachen Menge kochenden Wassers, und filtrirt die Lösung des salzsauren Baryts rasch vom Gyps ab. v. DRIESSEN (*Schema* 52). — Das Schmelzen wird im irdenen Tiegel in starkem Windofenfeuer vorgenommen. Da auf nassem Wege reciproke Affinität eintritt, indem sich das Chlorbaryum mit dem schwefelsauren Kalk wieder in Chlorcalcium und schwefelsauren Baryt zersetzt, so muß die Auflösung des Chlorbaryums möglichst schnell von schwefelsaurem Kalk getrennt werden. Man trage daher die gepulverte Masse in das bereits im eisernen Kessel kochende Wasser, und selhe dann sogleich durch leinene oder andere Filter, welche die Flüssigkeit schnell durchlassen. Das Filtrat hält neben Chlorbaryum immer etwas Chlorcalcium, welches nach dem Krystallisiren des ersteren in der Mutterlauge bleibt, und von welchem die Krystalle des salzsauren Baryts theils durch Umkrystallisiren, theils durch Behandlung mit Weingeist völlig befreit werden. — Diese Schwierigkeiten werden durch die von DUFLOS (*Schw.* 65, 236) angegebene Verbesserung beseitigt: Man glüht ein feines und genaues Gemenge von 30 Th. Schwerspath, 18 Th. Chlorcalcium und 7 Th. Kohle (oder nach seiner neuern Angabe 4 Th. Schwerspath, 2 Th. Chlorcalcium und 4 Th. Kleinsrufs) so lange in einem Tiegel, als sich aus der dickflüssigen Masse Flämmchen von Kohlenoxydgas entwickeln, schöpft sie mit einem eisernen Löffel aus, pulvert sie fein, kocht sie mit 10 Th. Wasser und filtrirt. Durch die Kohle wird der schwefelsaure Kalk in Schwefelcalcium verwandelt und dadurch die Zersetzung des erzeugten Chlorbaryums gehindert. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen

salzsauren Baryts kommt der des angewandten Schwerspaths gleich. Man kann wässriges Chlorcalcium mit dem Schwerspathpulver und Kleenrufs im eisernen Kessel unter Umrühren zur Trockne einkochen und den Rückstand in den Tiegel bringen. DUFLOS. MITTHERLICH fügt neben der Kohle Eisenfelle hinzu.

Das Salz wird durch Umkrystallisiren, zum Theil auch durch Glühen und Ausziehen mit Weingeist gereinigt.

Verunreinigungen. *Salzsaurer Strontian*, sofern mancher Schwerspath etwas schwefelsauren Strontian hält; durch Weingeist auszuziehen. — *Salzsaurer Kalk*, theils vom Schwerspath, theils von der Bereitung nach 3) herrührend. Ebenfalls durch Weingeist auszuziehen. Sowohl salzsaurer Strontian als salzsaurer Kalk färben die Weingeistflamme roth, aber der salzsaure Kalk wird aus der wässrigen Lösung durch Klee säure gefällt, der salzsaure Strontian nicht. — *Salzsaure Alaunerde* und *salzsaures Eisenoxyd*. Von dem Schwerspath beigemengt, Thon und Eisenoxyd herrührend; besonders bei Weise 2 sich dem salzsauren Baryt beimischend. Durch Glühen zerstörbar, durch Barytwasser oder kohlen-sauren Baryt fällbar, durch Weingeist ausziehbar. — *Blausaurer Baryt* [wohl blausaurer Eisenoxydul-Baryt], von BUCHNER (*Repert.* 41, 405) im käuflichen Salze bemerkt. Fällt Eisenoxydsalze blau.

Wasserhelle luftbeständige Tafeln. X-System 2 u. 2gliedrig; die Form der Schwerspathkrystalle, nur andere Winkel. (*Fig.* 51 u. 52) $u^1 : u = 92^\circ 30'$; $u : a = 156^\circ 20'$; $p : l = 122^\circ 40'$; $p : ll = 142^\circ$; $p : y = 140^\circ$. V. KOBELL (*Schw.* 64, 298). Vgl. HEIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 101). Von 3,0497 spec. Gew. KARSTEN. Zerknistert auf dem Feuer.

[159]	Berechnung.		J. DAVY. PLEISCHL. RICHTER.		
Ba	68,6	56,23	83,91	84,3	82,25
Cl	35,4	29,02			
2 HO	18	14,75	16,09	15,7	17,75
BaCl ₂ HO	122	100,00	100,00	100,0	100,00

Oder:	Berechnung.	
BaO	76,6	62,79
HCl	36,4	29,83
HO	9	7,38

BaO,HCl + Aq 122 100,00

Oder:	Berechnung.		BERZELIUS.	AIKEN.	KIRWAN.	BUCHOLZ.
BaO	76,6	62,79	61,852	62,47	64	63,74
MuO ²	27,4	22,46	23,349	22,93	20	20,26
2 HO	18	14,75	14,799	14,60	16	16,00
	122	100,00	100,000	100,00	100	100,00

100 Th. Wasser lösen bei 0° 32,62 Th. Chlorbaryum, und für jeden Grad über 0° 0,2711 weiter; 100 Th. Wasser lösen bei $15,6^\circ$ 43,5 und bei $105,5^\circ$ 78 krystallisirten salzsauren Baryt. GAY-LUSSAC. 1 Th. krystallisirter salzsaurer Baryt löst sich bei $18,1^\circ$ in 2,257 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,2851 spec. Gewicht. KARSTEN. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung: 1,270. ANTHON. vgl. BRANDES und MELM (*Repert.* 14, 97). — Salzsäurehaltiges Wasser löst weniger als reines, und concentrirte Salzsäure fast gar nichts, daher sie die gesättigte wässrige Lösung fällt. Heifser absoluter Weingeist löst nur $\frac{1}{400}$ Th. der Krystalle, wasserhaltender mehr.

B. Unterchlorigsaures Baryt? — 1 At. Barythydrat absorhirt 1 At. Chlorgas; die Verbindung wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure in 2 Tagen völlig zersetzt. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 40).

FC. Chlorigsaurer Baryt. — Kaustischer Baryt verbindet sich leicht mit chloriger Säure, indem ein leicht lösliches Salz entsteht. — Das Salz kann fast rein von Chlorbaryum erhalten werden, wenn man

die Lösung rasch verdampft und, wenn eine Haut auf der Oberfläche erscheint, in den luftleeren Raum stellt. Wenn die Lösung langsam verdunstet, werden zuerst Krystalle von chlorsaurem Baryt erhalten, später setzt die Mutterlauge eine beträchtliche Menge unzersetztes chlorigsaures Salz ab. — Bei 235° wird das Salz zersetzt, indem es in ein Gemenge von Chlorbaryum und chlorsauren Baryt zerlegt wird.

	Berechnung.		MILLON.
BaO	76,6	56,32	55,95
ClO ³	59,4	43,68	44,04
BaO, ClO ³	136,0	100,00	100,00

Kohlensaurer Baryt wird durch chlorige Säure nicht zersetzt. W.]

D. Chlorsaurer Baryt. — 1. Man sättigt wässrige Chlorsäure durch Barytwasser oder kohlensauren Baryt. — a. WHEKLER (*Ann. Chim. Phys.* 7, 74) mischt eine heisse Lösung des chlorsauren Kali's mit Kieselfluss-säure, so dass diese ein wenig vorwaltet (was sich daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit mit Ammoniak noch einen Niederschlag von Kieselerde erzeugt); erhitzt das Gemisch einige Minuten gellude, wo das Fluor-Siliciumkallium gallert-artig niederschlägt; filtrirt hierauf, sättigt die Flüssigkeit, welche Chlorsäure und etwas überschüssige Kieselfluss-säure enthält, mit kohlensaurem Baryt, wo bloß chlorsaurer Baryt gelöst bleibt, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. — b. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 306) fügt zu der Lösung von 27 Th. chlorsaurem Natron in 54 Th. Wasser die Lösung von 38 Th. Weinsäure in 38 Th. Wasser, gießt dieses Gemisch in die doppelte Menge von fast absolutem Weingeist, filtrirt nach 24 Stunden vom krystallisirten zweifach-weinsauren Natron ab, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, lässt den Weingeist verdunsten, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Chlorgas wird durch in warmem Wasser gelösten und vertheilten Baryt geleitet. Aus der Flüssigkeit lässt man den größten Theil des salzsauren Baryts herauskrystallisiren und entfernt dann den Rest desselben durch, in weder zu großer, noch zu geringer Menge hinzugefügtes, phosphorsaures Silberoxyd. Die Flüssigkeit darf weder durch Salzsäure, noch durch salpetersaure Silberauflösung [160] getrübt werden. CHENEVIX, VAUQUELIN. Zwar lässt sich durch Zusatz von Essigsäure die Wirkung des phosphorsauren Silberoxyds auf den salzsauren Baryt etwas beschleunigen, es entsteht aber dann ein mit essigsaurem gemengter chlorsaurer Baryt, der beim Erhitzen heftig verpufft. VAUQUELIN (*Schw.* 14, 111).

Wasserhelle vierseitige Säulen mit bald schiefer, bald gerader Endfläche; herb und stechend schmeckend. VAUQUELIN. — Das trockne Salz entwickelt in der Hitze 39 Proc. Sauerstoffgas und lässt Chlorbaryum mit etwas freiem Baryt. VAUQUELIN. — [Entwickelt bei 120° Wasser, bei 250° Sauerstoff und schmilzt über 400° . WÄCHTER (*Ann. Pharm.* 52, 231). W.] Verpufft stark mit brennbaren Stoffen; mit Schwefel beim Erhitzen mit grünem Lichte, DUFLOS zeigt, mit Vitriolöl übergossen, vorzüglich stark das blitzähnliche Leuchten. CHENEVIX. — Löst sich in 4 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser auf. CHENEVIX. Unauflöslich in Weingeist. VAUQUELIN.

	Trocken.		VAUQUELIN.		CHENEVIX.
BaO	76,6	50,39	46 bis 47		47,3
ClO ³	75,4	49,61	54 „ 53		52,7
BaO, ClO ³	152	100,00	100	100	100,0

Die Krystalle halten nach CHENEVIX 10,8 Proc. Wasser.

E. Ueberchlorsaurer Baryt. — 1. Man sättigt wässrige Ueberchlorsäure mit Baryt oder kohlensaurem Baryt. — 2. Man bereitet aus

kohlensaurem Zinkoxyd und Fluorsiliciumgas Fluorsiliciumzink, verwandelt dieses durch Kochen mit überchlorsaurem Kali und Wasser in überchlorsaures Zinkoxyd (s. dieses), fällt aus dessen Lösung das Zinkoxyd durch Barytwasser, filtrirt und dampft ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 268; auch *Ann. Pharm.* 31, 345). — Lange Säulen. — Das getrocknete Salz lässt beim Glühen 60 Proc. Chlorbaryum. — Es zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Papier, mit der wässrigen Lösung getränkt und entzündet, verbrennt mit grüner Flamme. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 303).

Baryum und Fluor.

A. *Fluor-Baryum*. — Fällt beim Vermischen der Flusssäure mit Barytwasser oder des flusssauren Natrons mit salpetersaurem Baryt nieder. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Man digerirt frisch gefällten, noch nassen kohlensauren Baryt mit überschüssiger wässriger Flusssäure, und gießt die Flüssigkeit, welche die unverbundene Säure nebst etwas Fluorbaryum gelöst enthält, ab. BERZELIUS. — Weisses Pulver, oder, durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten, feinkörnige Krystallrinde. BERZELIUS. — Verändert sich nicht beim Glühen. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Salz- und Salpeter-Säure und auch in wässriger Flusssäure. GAY-LUSSAC u. THENARD. Löst sich ein wenig in Wasser; beim Abdampfen der Lösung in Flusssäure bleibt es unverändert [161] zurück. Bei der Auflösung in wässriger Flusssäure erhitzt es sich bloß, wenn es Kieselerde hält. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 18).

Berechnung.				BERZELIUS.	
Ba	68,6	78,58	Baryt	87,47	
F	18,7	21,42	Hyp. trockne Flusssäure	12,53	
BaF	87,3	100,00		100,00	

B. *Gewässertes Fluorboron-Fluorbaryum*. — Man fügt zu wässriger 4fach-flusssaurer Boraxsäure in kleinen Portionen so lange kohlensauren Baryt, als sich dieser auflöst. Bei zuviel Baryt würde unter Bildung von Fluorbaryum alle Boraxsäure frei werden. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst die etwa im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden gewesene Boraxsäure, dann, bei Syrupdicke, das Fluorboron-Fluorbaryum. — Lange, rechtwinklig 4seitige Säulen und Nadeln, oft mit treppenförmigen Vertiefungen. Schmeckt andern Barytsalzen ähnlich, nicht sauer; röthet jedoch Lackmus. Verliert bei 40°, unter oberflächlichem Verwittern, Wasser; entwickelt beim Glühen zuerst flüssige Flussboraxsäure, dann Fluorborongas, und lässt Fluorbaryum. Wird durch Weingeist in ein sich lösendes saures Salz und in ein zurückbleibendes pulveriges basisches zersetzt. Leicht in Wasser löslich; an feuchter Luft zerfließend. BERZELIUS.

Krystallisirt.			BERZELIUS.	
BaF	87,3	50,69	39,51	
BF ³	66,9	38,85		
2 HO	18	10,46	10,42	
BaF, BF ³ , 2 Aq	172,2	100,00		

Baryum und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaurer Baryt*. — 1. Man glüht salpetersauren Baryt gelinde und nicht zu lange, damit nicht zuviel freier Baryt entstehe, löst den Rückstand in Wasser, dampft die Lösung ab, löst wieder in Wasser, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, und dampft zum Krystallisiren ab. HESS (*Pogg.* 12, 270). [FISCHER (*Pogg.* 77, 115) löst den Rückstand in Wasser, fällt freien Baryt durch einen Strom Kohlensäuregas, und salpetersauren Baryt durch Hinzufügen von Weingeist; beim Erkalten scheidet sich sämtlicher salpetersaurer Baryt aus. W.] — 2. Man sättigt Barytwasser mit den aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen entwickelten Dämpfen, dampft ab, zieht die trockne Masse mit wenig Wasser aus, welches den salpetersauren Baryt zurücklässt, und dampft die Lösung ab. FRITZSCHE (*Pogg.* 19, 179). — Krystallisirt wie der salpetersaure Baryt. HESS. Die Krystalle sind luftbeständig. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.		Hess.
BaO	76,6	61,97	61,52
NO ³	38	30,74	
H ₂ O	9	7,29	
BaO, NO ³ + Aq	123,6	100,00	

Hess betrachtet die Krystalle als 2fach-gewässerten Stickoxyd-Baryt = BaO, NO² + 2Aq; das Wasser lässt sich nach ihm durch Erhitzen nicht für sich entfernen.

[162] B. *Salpetersaurer Baryt*. — Der Baryt leuchtet im Dunkeln beim Befeuchten mit Salpetersäure. HEINRICH. — *Darstellung* wie die des salzsauren Baryts (II, 147, 1 u. 2). Wenn man die Salpetersäure hinreichend verdünnt und allmählig unter Umrühren hinzugießt, so erleidet sie durch das wässrige Schwefelbaryum und durch das freiwerdende Hydrothion keine Zersetzung. — МОНЯ (*Ann. Pharm.* 25, 290) versetzt die heiss filtrirte Lösung des Schwefelbaryums mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron; beim Erkalten schieft fast aller salpetersaure Baryt an, der durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren von anhängendem Schwefelnatrium befreit wird. Nach WITTSTEIN (*Repert.* 66, 69) jedoch zersetzt sich das aus 10 Th. Schwerspath und 2 Th. Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit 7 Th. Chilisalpeternur sehr unvollständig; die beim Erkalten anschliessenden Krystalle halten wenig salpetersauren Baryt und bestehen größtentheils aus Schwefelbaryum [Baryt?], welches noch durch Salpetersäure zu zersetzen ist. DUFLOS fügt zu einer Lösung von 4 Th. krystallisirtem salzsauren Baryt in 8 Th. heissem Wasser die Lösung von 3 Th. Chilisalpetern in 3 Th. heissem Wasser, lässt das Gemisch unter fortwährendem Umrühren erkalten, wäscht die erhaltenen Krystalle nach dem Abtropfen mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Diese Umwege sind nicht nöthig.

Durchscheinende, weisse, luftbeständige Oktaeder und Cubo-Oktaeder (*Fig.* 2 u. 4) von 3,1848 spec. Gew. KARSTEN, von scharfem, herben Geschmacke. Zerknistert in der Hitze, und schmilzt bei niedriger Temperatur, — Entwickelt in der Glühhitze Sauerstoffgas, Stickgas und Untersalpetersäure-Dampf, reinen Baryt lassend. Verpufft nur schwach mit brennbaren Körpern; auf glühenden Kohlen mit gelb-weißem Lichte. — Löst sich in Wasser unter schwacher Kälteerzeugung. 1 Th. Salz braucht bei 0° 20, bei 15° 12,5, bei 49° 5,9, bei 86° 3,4 und bei 101,6° 2,8 Th. Wasser zur Lösung. GAY-LUSSAC. Er löst sich bei 20° in 11,66 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0678 spec. Gewicht. KARSTEN. In Salpetersäure haltendem Wasser ist er viel weniger löslich, und in concentrirter Salpetersäure gar nicht; daher wird

er aus der wässrigen Lösung durch Salpetersäure gefällt, und kohlen-saurer Baryt wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 159). Nicht in Weingeist löslich.

	Krystallisirt.		BER-ZELIUS.	CLEM. u. DESORMES.	RICHTER.
BaO	76,6	58,6	58,4	60	61,3
NO ⁵	54	41,4	41,6	40	38,7
BaO, NO ⁵	130,6	100,0	100,0	100	100,0

C. *Kohlensaures Baryt-Ammoniak?* — Wässriges Ammoniak, welches nur zum geringen Theil mit Kohlensäure verbunden ist, trübt sich nicht mit Barytwasser oder salzsaurem Baryt, außer beim Erhitzen oder mehrtägigen Stehen; so wird auch salzsaurer Baryt durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte nicht vollständig gefällt. In der Hitze wird in allen diesen Fällen die Kohlensäure in Verbindung mit Baryt vollständig niedergeschlagen. A. VOGEL (*Ann. Chim.* 89, 131 und *Schw.* 33, 204).

[163]

Baryum und Kalium.

A. *Kohlensaures Baryt-Kali.* — Kohlensaurer Baryt löst sich ein wenig in wässrigem kohlen-sauren Kali. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 24, 30).

B. *Schwefel-Kalium-Baryum.* — Durch Weißglühen von 5 Th. schwefelsaurem Baryt und 5 Th. schwefelsaurem Kali in einem Kohlentiegel erhält man 5,6 Th. dieser Verbindung, so dass also über die Hälfte des Schwefelkaliums verdampft ist, und auf 64,3 Schwefelbaryum 35,7 Schwefelkalium geblieben sind. — Dunkelfleischrothe, durchscheinende, krystallisch-körnige, geschmolzene, etwas schwammige Masse, sich in Wasser vollständig, unter geringer Wärmeentwicklung, lösend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 244).

C. *Salpetersaures Baryt-Kali.* — Löst man in einer gesättigten Lösung von Salpeter salpetersauren Baryt, oder in der von salpetersaurem Baryt Salpeter, so fällt eine Verbindung beider Salze nach gleichen Atomen heraus. Die gesättigten Lösungen beider Salze mischen sich ohne Fällung. KARSTEN (*Schriften d. Berl. Akad.* 1841).

Baryum und Natrium.

96,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* schmilzt mit 53,2 Th. (1 At.) trockenem *kohlensaurer Natron* in starker Rothglühhitze zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, so dünn, wie Wasser, beim Erkalten krystallisch erstarrend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 246).

1 Th. *Baryt* mit 2 Th. *kohlensaurem Natron* gegläht, gibt eine hellgrüne, halb verglaste, schlecht vereinigte Masse. GUYTON-MORVEAU. — Baryt oder kohlensaurer Baryt, mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen, zieht sich in dieselbe. BERZELIUS.

1 Th. *Baryt* gibt mit 2 Th. *Borax* ein durchsichtiges, wenig gefärbtes Glas. GUYTON-MORVEAU. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhält man ein klares Glas, welches bei weniger Baryt nach dem Erkalten klar bleibt, aber durch stoffswises Blasen getrübt werden kann; bei mehr Baryt erhält es beim Erkalten am Boden einen milchweißen warzenförmigen Anwuchs, und bei noch mehr wird es vom Boden aus milchig und endlich ganz schmelzweiß. BERZELIUS.

1 Th. *Baryt* gibt mit 2 Th. gewöhnlichem *halb-phosphorsauren Natron* ein klares Glas. GUYTON-MORVEAU.

Baryt löst sich in *phosphorsaurem Natron-Ammoniak* vor dem Löthrohr auf der Kohle nach vorangegangenen Schäumen zu einem klaren Glase, welches

bei weniger Baryt beim Erkalten klar bleibt, bei mehr stellenweise milchweiss, und bei noch mehr durch und durch schmelzweiss wird. **BERZELIUS.**

[*Pyrophosphorsaurer Natronbaryt.* — $6 \cdot (2\text{BaO}, \text{PO}^5) + 2\text{NaOPO}^5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Man setzt Chlorbaryum allmählig zu einer siedenden Lösung von pyrophosphorsaurem Natron; die Lösung bleibt alkalisch. Der erhaltene Niederschlag ist amorph und muss mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden, da er in reinem Wasser einigermassen löslich ist. Unlöslich in pyrophosphorsaurem Natron, wird leicht von Salzsäure gelöst. **BARR (Pogg. 75, 152).** **LUDWIG (Arch. d. Pharm. 66, 265).**

Metaphosphorsaurer Natronbaryt. — Man mischt Chlorbaryum und metaphosphorsaures Natron in dem umgekehrten Verhältniss, wie bei der Bereitung des metaphosphorsäuren Baryts (s. **FLEITMANN** u. **HENNEBERG**'s Verfahren S. 136). — Krystallisirt in sternförmigen Gruppen und ist weit leichter löslich als metaphosphorsaurer Baryt. — Die in der Luft getrockneten Krystalle enthalten 8 At. Wasser.

	Berechnung. FLEITMANN u. HENNEBERG.		
2 BaO	153,2	38,28	38,74
NaO	31,0	7,75	7,58
3 PO ⁵	216,0	53,97	54,03

2 BaO, NaO, 3 PO ⁵	400,2	100,00	100,35
-------------------------------	-------	--------	--------

FLEITMANN u. **HENNEBERG (Ann. Pharm. 65, 304). W.]**

83,6 Th. (1 At.) *Schwefelbaryum* liefern, mit 53,2 Th. (1 At.) trockenem *kohlensaurem Natron* geschmolzen, eine hellbraune, undurchsichtige Masse von körnigem Bruch, aus welcher Wasser Schwefelnatrium auszieht, während kohlensaurer Baryt bleibt. **BERTHIER.**

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* mit 71,6 Th. (1 At.) trockenem *kohlensaurem Natron* (oder auch 1 At. kohlensaurer Baryt mit 1 At. schwefelsaurem Natron) gibt ein leicht schmelzbares Gemisch, nach dem Erstarren weiss, undurchsichtig, steinig, von unebenem, wenig krystallischen Bruche. **BERTHIER.**

[164] 1 At. *schwefelsaurer Baryt* schmilzt mit 1 At. *Einfach-Schwefelnatrium* in der Weifsglühhitze zu einem ziemlich dünnen Teige, nach dem Erkalten olivengrün, undurchsichtig, dicht, von mattem körnigen Bruche, an Wasser das Schwefelnatrium abtretend. **BERTHIER.**

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* mit 71,2 Th. (1 At.) trockenem *schwefelsaurem Natron* schmilzt in der Weifsglühhitze völlig und erstarrt zu einer weissen undurchsichtigen Masse von krystallisch-körnigem Bruch. **BERTHIER.**

98,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* schmilzt mit 58,6 Th. (1 At.) *Chlornatrium* schnell zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche Dämpfe von Chlornatrium aushaucht und zu einer weissen durchscheinenden Masse von schuppig-unebenem Bruche erstarrt. **BERTHIER.**

116,6 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Baryt* schmilzt äusserst leicht mit 58,6 Th. (1 At.) *Chlornatrium*, und gibt beim Erkalten eine etwas durchscheinende dichte, homogene Masse, von unebenem krystallischen Bruche. **BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 43, 302).**

Baryum und Baryum.

98,6 Th. (1 At.) *kohlensaurer Baryt* mit 104 Th. (1 At.) *Chlorbaryum* gibt in der Glühhitze eine durchsichtige dünne Flüssigkeit, die zu einer weissen durchscheinenden Masse von schuppig krystallischem Bruche erstarrt. **BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 38, 253); DÖBEREINER (Pogg. 15, 240).**

Glüht man Phosphorsäurehydrat mit salzsaurem Baryt, und zieht aus der erkalteten Masse durch Wasser den Ueberschuss des letztern, so bleibt eine Verbindung von *phosphorsaurem Baryt* mit *Chlorbaryum* zurück, jedoch in veränderlichem Verhältnisse, nach den Analysen a, a; wirft man am Ende des Glühens kohlensaures Ammoniak in den Tiegel, so erhält man die Verhältnisse b, b, b, b. **H. ROSE.**

	a	a	b	b	b	b
Baryt	57,07	66,40	59,74	64,16	61,86	60,14
Phosphorsäure	29,09	23,09	31,23	26,09	34,04	36,18
Chlorbaryum	13,84	10,51	9,03	9,75	4,10	3,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1 At. *Schwefelbaryum* schmilzt mit 1 At. *Chlorbaryum* zu einem dünnen Teig, nach dem Erkalten kermesfarbig, undurchsichtig, von wenig schuppigem und glänzendem Bruche. — Bei 2 At. Schwefelbaryum erhält man einen zähen Teig, der zu einer rothbraunen undurchsichtigen dichten Masse von mattem Bruch erstarrt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 302).

Durch Zusammenschmelzen von 1 At. *schwefelsaurem Baryt* mit 1 At. *Chlorbaryum* erhält man eine weiße, sehr durchscheinende Masse von schuppig blättrigem Bruche. — Bei 2 At. schwefelsaurem Baryt gleicht sie völlig dem salinischen Marmor. BERTHIER.

Fluorbaryum - Chlorbaryum. — Fällt nieder beim Vermischen von salzsaurem Baryt mit flusssaurem Natron oder Kali, oder beim Fällen des in wässriger Salzsäure gelösten Fluorbaryums durch Ammoniak. — Weißes Pulver, oder, durch Abdampfen der Lösung erhalten, körnige Krystalle, beim Glühen keinen Gewichtsverlust erleidend. — Wasser, welches die Verbindung leichter löst, als das reine Fluorbaryum, bewirkt theilweise Zersetzung, indem es vorzugsweise salzsauren Baryt auszieht. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 19).

[165]	Berechnung.		Oder:	
BaCl	104	54,36	2 Ba	137,2
BaF	87,3	45,64	Cl	35,4
			F	18,7
BaCl, BaF	191,3	100,00	191,3	100,00

Salpeter-phosphorsaure Baryt. — Bildet sich beim Vermischen des salpetersauren Baryts mit phosphorsaurem Ammoniak als ein gallertartiger, schwierig auszuwaschender und daher durch Auspressen von der Flüssigkeit zu befreiender Niederschlag, welcher an kochendes Wasser den salpetersauren Baryt abtrifft, während der phosphorsaure zurückbleibt. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 162).

Fernere Verbindungen des Baryums.

Mit Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber.

FÜNFTES CAPITEL.

STRONTIUM.

HOPE account of a mineral from Strontian etc. *Transactions of the royal Society of Edinburgh.* 4, 3.

KLAPROTH. *Crell Ann.* 1793, 2, 189 und 1794, 1, 99.

KIRWAN. *Crell Ann.* 1795, 2, 119 u. 205.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 29, 270; auch *Scher. J.* 3, 652.

STROMEYER. *Schw.* 19, 229; auch *Gilb.* 54, 245.

Geschichte. Der 1787 bei Strontian entdeckte natürliche kohlensaure Strontian wurde anfänglich für kohlensauren Baryt gehalten; CRAWFORDS 1790 geäußerte Vermuthung, dass dieses Fossil eine eigenthümliche Erde enthalte, wurde 1792 von HOPE, 1793 von KLAPROTH bestätigt. H. DAVY stellte zuerst 1808 daraus das Metall dar.

Vorkommen. Als schwefelsaurer Strontian und als kohlensaurer Strontian; in kleiner Menge im Arragonit und Brewsterit; in sehr kleiner Menge im Mineralwasser von Karlsbad, von Königswart, von Kaiser-Franzensbrunn und der Salzquelle bei Eger, BERZELIUS (*Gilb.* 74, 145 u. 290; *Pogg.* 4, 250), von Marienbad, STEINMANN, von Billin, REUSS, von Luhatschowitz in Böhmen, PLANIAVA, von Ernabrunn am Harz, BLEY, von Pyrmont, BRANDS, von Selters, O. HENRY, von Kissingen und von Marienfels bei Nassstädten, KASTNER, von Ems, GM., von Lavey bei Bex, BAUP, von Vic sur Serre und Galmier, O. HENRY, von St. Allire, GIRARDIN, von Bulgneville, BRACONNOT, und von Hammam Berda und Hammam Mascoutin in Algier, TRIPIER.

[166] **Darstellung.** Wie die des Baryums nach 1) und 2). — Der Teig, in welchen bei der Weise 1) das Quecksilber gebracht wird, besteht aus angefeuchtetem Strontianhydrat oder salzsaurem Strontian. H. DAVY. — HARK verfährt wie beim Baryum. — CLARKE's Weise mit dem Knallgasgebläse: (*Schw.* 18, 249 und *Gilb.* 62, 368).

Eigenschaften. Dem Baryum an Farbe ähnlich; wenig glänzend; in Vitriolöl niedersinkend; ductil; schwieriger, als Baryum, schmelzend. H. DAVY. — Silberweiss. CLARKE.

Verbindungen des Strontiums.

Strontium und Sauerstoff.

A. Strontian. SrO .

Strontiumoxyd, Strontian, Strontit, Strontianerde, Strontiane.

Bildung. Strontium oxydirt sich schnell (langsam, CLARKE) an der Luft, indem es sich in Strontian[hydrat?] verwandelt; an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Strontian; in Wasser geworfen, bildet es unter Entwicklung von Wasserstoffgas Strontianwasser. H. DAVY.

Darstellung. Nach den beim Baryt angegebenen Weisen. Nach SMITH auch durch stärkeres Glühen des Hydrats.

Eigenschaften. Grauwelfse, porose Masse, von 3,0 bis 4,0, H. DAVY, von 3,9321 KARSTEN, spec. Gewicht. Nicht in der Hitze schmelzend; nicht verflüchtigbar. Schmeckt alkalisch, wirkt alkalisch auf die Pflanzenfarben; wirkt weniger ätzend, als Kali, Natron und Baryt.

	Berechnung.			STROMEYER.	H. DAVY.	BERZELIUS.
Sr	44	84,6		84,67	86	84,55
O	8	15,4		15,33	14	15,45
SrO	52	100,0		100,00	100	100,00

$$\text{SrO} = 547,29 + 100 = 647,29. \text{ BERZELIUS.}$$

Zersetzungen. Durch Electricität, und durch den brennenden Strom des Knallgases.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Strontianhydrat.* — 1. Strontian zerfällt mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver. — 2. Beim schwachen Glühen der Strontiankrystalle bleibt geschmolzenes Hydrat als eine wasserhelle dünne Flüssigkeit, die zu einer strahligen grauwelfsen Masse erstarrt. BUCHOLZ (*N. Gehl.* 4, 661). — 3. Die Strontiankrystalle lassen bei 100° das Hydrat als weisses Pulver. SMITH. — Bei längerem Glühen wird das Hydrat durchsichtig, BUCHOLZ, und bei stärkerm verliert es alles Wasser, DENHAM SMITH (*Phil. Mag.* J. 9, 87; auch *Pogg.* 39, 196).

Berechnung.			SMITH, nach 3).
SrO	52	85,24	85,09
HO	9	14,76	14,91
SrO,HO	61	100,00	100,00

β. Strontian-Krystalle. — Bilden sich beim Erkalten der in der Hitze bereiteten Strontianlösung. — Durchsichtig. [167] X-System 4gliedrig; Fig. 33; leicht nach p, minder leicht nach r spaltbar; $p : e = 137^{\circ} 48'$; $a : r = 132^{\circ} 12'$. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 287). Die Krystalle verlieren in der Hitze (schon bei 100° , SMITH), ohne im Krystallwasser zu zerfließen, 50 Proc. Wasser und lassen eine verwitterte Masse von Hydrat, BUCHOLZ. Sie zerfallen an der Luft zu kohlensaurem Strontian.

Berechnung.			SMITH.	NOAD.	R. PHILLIPS.
SrO	52	39,1	39,58	38,53	36,24
9 HO	81	60,9	60,42	61,47	63,76
SrO,9HO	133	100,0	100,00	100,00	100,00

PHILLIPS (*Phil. Mag.* J. 6, 35) nimmt 10 At. Wasser an; NOAD (*Phil. Mag.* J. 11, 301; 12, 52) leitet den von ihm über 9 At. gefundenen Ueberschuss von Wasser von anhängender Mutterlauge ab.

γ. Strontianwasser. — 1 Th. Strontiankrystalle löst sich in 50 kaltem, 2,4 kochendem Wasser. BUCHOLZ. — Farblose, alkalisch reagirende und schmeckende Auflösung, welche sich an der Luft mit einer Haut von kohlensaurem Strontian überzieht, und durch Schwefelsäure gefällt wird.

b. Mit Säuren bildet der Strontian die Strontiansalze. Das spec. Gew. derselben liegt zwischen dem der Baryt- und dem der Kalk-Salze. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; nicht giftig, wenn es nicht ihre Säure ist. Sie färben die Löthrohrflamme carminroth; die löslichen, besonders der salzsaure Strontian, ertheilen diese Farbe auch der Flamme des Kerzenlichts, an dessen Docht man sie bringt, des erhitzten Weingelstes, und nach SMITH besonders lebhaft der des Holzgelstes. Die Aehnlichkeit dieser rothen Färbung mit der durch Lithonsalze hervorgebrachten verschwindet, wenn man zwischen Flamme und Auge ein Prisma bringt; hier zeigt die Lithonflamme einen einfachen rothen Strahl; die Strontianflamme zeigt viele rothe, durch dunkle Zwischenräume getrennte Strahlen, außerdem einen pomeranzengelben und einen glänzenden blauen Strahl. TALBOR (*Pogg.* 31, 592). — Salzsaurer Strontian, am Platindraht, röthet die Löthrohrflamme nur so lange, bis er zu Chlorstrontium geschmolzen ist, während Chlorlithium dieselbe fortwährend roth färbt. Salzsaurer Baryt, dem salzsauren Strontian beigemengt, hindert die rothe Färbung der Löthrohrflamme. Die Färbung der Weingelstflamme durch salzsauren Strontian wird bei Gegenwart von Barytsalzen mehr gelbroth, und durch viel Natronsalz gelb. H. ROSK. — Kali und Natron entziehen den Strontiansalzen, mit Ausnahme des phosphorsauren und schwefelsauren Strontians, die Säure. Viele Strontiansalze lösen sich nicht in Wasser; aber alle, mit Ausnahme des schwefelsauren Strontians, zum Theil in zersetzter Gestalt, in verdünnter Salpeter- oder Salz-Säure. Die in Wasser gelösten Salze geben einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag mit einfach-kohlensaurem, halb-phosphor- oder arsen-saurem, und mit einfach-kleesaurem oder weinsäurem Ammoniak, Kali oder Natron. Zweifach-kohlensaures Kali fällt sie um so langsamer und schwächer, je verdünnter die Lösung; und eine sehr verdünnte bloß beim Erhitzen. — [168] Iodsaures Natron fällt die Strontiansalze bei größerer Concentration der Lösungen sogleich weifs, bei

geringer erst nach einiger Zeit. H. ROSE. LIEBIG bemerkte keine Fällung, wohl wegen größerer Verdünnung. Mit einfach-chromsaurem Kali geben sie erst nach längerer Zeit einen gelben krystallischen Niederschlag. Bei größerer Verdünnung kein Niederschlag. SMITH. — Schwefelsäure und ihre Salze, selbst die Lösung des Gypses, fällen die Strontiansalze auch bei großer Verdünnung, doch nicht bei so großer und nicht so rasch, wie die Barytsalze, der gefällte schwefelsaure Strontian zeigt sich in Salz- und Salpeter-Säure nur ein wenig löslich. Eine Lösung des salpetersauren Strontilans in Wasser, welche auf 1 Th. Strontian 2500 Th. Wasser enthält, gibt mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron noch einen Niederschlag, bei 5000 Th. Wasser schwache Trübung, bei 10000 Th. Wasser sehr schwache, bei 20000 Th. Wasser erst nach einigen Minuten sehr schwache, und bei 40000 Th. Wasser nach einigen Minuten kaum merkliche Trübung. Mit kleeausem Ammoniak zeigt die Lösung bei 10000 Th. Wasser kaum merkliche Trübung, bei mehr Wasser nichts mehr. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 527). — Klee säure fällt die Lösung weiß, bei größerer Verdünnung erst nach einiger Zeit, jedoch schneller, als beim Baryl. — Keinen Niederschlag geben mit Strontiansalzen folgende Stoffe: Ueberchlorsäure, Kieselfluss säure (wenigstens nicht, wenn das Strontiansalz etwas freie Säure hält); zweifach-kohlensaures Kali; zweifach-chromsaures Kali; Hydrothion-Ammoniak; bernsteinsäures Ammoniak (nur bei großer Concentration in längerer Zeit entsteht ein, in Salzsäure löslicher, Niederschlag); Einfach-Cyanelsenkallium, H. ROSE (*Pogg.* 44, 445); Anderthalb-Cyanelsenkallium.

c. Mit Erden zu Schmelzen und Gläsern.

d. Mit einigen schweren Metalloxyden auf nassem Wege.

e. Mit einigen organischen Stoffen.

B. Strontiumhyperoxyd.

Noch nicht für sich bekannt, sondern nur als *Hydrat*, welches beim Vermischen des Strontianwassers mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd, oder mit nicht überschüssigem salzsauren oder salpetersauren Wasserstoffhyperoxyd in perlglänzenden Schuppen niederfällt. THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 313).

Strontium und Kohlenstoff.

Kohlensaurer Strontian. — a. *Einfach.* — Findet sich als *Strontianit*. — Bildet sich beim Aussetzen des Strontians und seiner Verbindungen mit Wasser an die Luft. — Wird wie der kohlensaure Baryt dargestellt. Lässt sich nach ZOEGLA krystallisch erhalten, wie der kohlensaure Baryt (II, 129).

X-System des natürlichen 2 u. 2gliedrig mit den Formen des Arragonits, FUCHS, MITSCHERLICH; 3 u. 3gliedrig, HAUY; er ist durchscheinend, wachsglänzend, und von 3,605 MOHS, 3,6245 KARSTEN spec. Gewicht; — der künstliche ist eine [169] weißfe, zart anzufühlende, lose zusammenhängende Materie. — Schmilzt bei 226° WEDGW. zu einem durchsichtigen Glase. SAUSSURE (*J. Phys.* 45, 24). Geschmacklos. Selbst der natürliche reagirt als Pulver alkalisch. PLEISCHL.

	Berechnung.		STROMAYER.	THOMSON.	URE.	SCHAFF-GOTSCH.	BÉRARD.
SrO	52	70,27	70,313	70,1	69,8	69,73	73,6
CO ²	22	29,73	29,687	29,9	30,2	30,27	26,4
SrO, CO ²	74	100,00	100,000	100,0	100,0	100,00	100,0

	KLAPROTH, KIRWAN.	PELLETIER.	HOPE.
SrO	69,5	62	61,2
CO ²	30,0	30	30,2
Wasser	0,5	8	8,6
	100,0	100	100,0

Verflüchtigt sich auf der durch Sauerstoffgas entzündeten Kohle mit rothem Lichte. Verliert die Kohlensäure in heftigem Essenfeuer, GAY-LUSSAC u. THENARD; schon in $\frac{3}{4}$ Stunden, mit Beibehaltung der Gestalt, aber mit verringertem Volum. ABICH (*Pogg.* 23, 315). Verliert die Säure bei schwächerem Glühen, wenn Wasserdampf darüber streicht, welcher Hydrat bildet. GAY-LUSSAC u. THENARD. Schmilzt vor dem Löthrohre an den Kanten, und schwillt dann schnell zu blumenkohlartigen, lebhaft leuchtenden, der Flamme eine röthliche Farbe ertheilenden und alkalisch reagirenden Verzweigungen auf. BERZELIUS. — Löst sich leicht in kaltem wässrigen salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak. A. VOGEL, BRETT, WITTSTEIN. 74 Th. (1 At.) kohlensaurer Strontian, mit der Lösung von 54 Th. (1 At.) Salmiak 8 Stunden lang gekocht, lösen sich unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak bis auf 3,3 Th. auf; die Lösung hält kein Ammoniak mehr. SMITH. — Löst sich in 1536 kochendem Wasser auf. HOPE. — [In 18045 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur *). FRESSENIUS. W.]

b. *Saurer*. — Das Salz a ist in wässriger Kohlensäure ein wenig löslich, sich beim Abdampfen der Auflösung in Nadeln wieder abscheidend. Die Lösung wirkt auf die Farbe der Veilchen und des gerötheten Lackmus alkalisch. PLEISCHL.

Strontium und Boron.

Boraxsaurer Strontian. — a. *Zweifach*. — Durch Fällung eines neutralen Strontiansalzes mit Borax. Weißes Pulver, den Veilchensaft grün färbend, in 130 Th. kochendem Wasser auflöslich. HOPE. Löst sich leicht in kaltem wässrigen salz- oder salpeter-sauren Ammoniak. BRETT.

b. *Sechsfach*. — Der in einem Strontiansalze durch 6fach-borax-saures Kali erzeugte weiße Niederschlag. — Löst sich in größeren Mengen Wassers auf, mit alkalischer Reaction. LAURENT.

[170]

Strontium und Phosphor.

A. *Phosphor-Strontium*. — Verhält sich dem Phosphorbaryum ähnlich.

B. *Unterphosphorigsaurer Strontian*. — Wird wie das Barytsalz nach Weise 1) und 2) erhalten (A, 132). — Schwierig krystallisirbar. DULONG. Dem Barytsalze sehr ähnlich. Entwickelt gleich diesem beim Erhitzen unter denselben Erscheinungen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und lässt mit Phosphoroxyd gemengten halb-phosphor-sauren Baryt. H. ROSE (*Pogg.* 9, 372; 12, 84). Sehr leicht in Wasser löslich. DULONG.

[*) In der englischen Ausgabe ist irrthümlich hinzugefügt: in 11862 Th. mit Salz- oder Schwefel-Säure angesäuertem Wasser. L.]

C. Phosphorigsaurer Strontian. — *Halb.* — Krystallisirt bei freiwilligem Verdampfen seiner wässrigen Lösung. DULONG. Im Wasser gelöster Dreifach-Chlorphosphor gibt nach der Sättigung mit Ammoniak mit salzsaurem Strontian einen geringen Niederschlag; aber beim Verdunsten des Gemisches setzt sich das Salz krystallisch ab. Das gewaschene und im Vacuum über Vitriolöl getrocknete Salz entwickelt beim Glühen Wasserstoffgas nebst einer Spur Wasser und Phosphor, und lässt halb-[pyro-]phosphorsauren Strontian mit einem kleinen Ueberschuss von Basis und etwas Phosphoroxyd ($2\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{P}^3 = 2\text{SrO}, \text{P}^5 + 2\text{H}$). H. ROSE (*Pogg.* 9, 27). — Löst sich schwierig in Wasser; die Auflösung lässt beim Erhitzen perlglänzendes *basisches Salz* [drittel?] fallen, während *saures* [einfach?], schwierig krystallisirendes, gelöst bleibt. DULONG.

D. Phosphorsaurer Strontian. — *Halb.* — Man fällt den salz- oder salpeter-sauren Strontian durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. — Weisses, geschmackloses Pulver, welches vor dem Löthrohre zu einem weissen Schmelz schmilzt. VAUQUELIN. — Wird durch Kali und Natron nicht zersetzt. BERZELIUS. — Löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger Phosphor-, Salz- und Salpeter-Säure, VAUQUELIN, und leicht in der kalten Lösung von salz-, salpeter- oder bernsteinsäurem Ammoniak, daraus durch wenig Ammoniak theilweise, durch mehr vollständig fällbar. BRETT, WITTSTEIN.

Geglüht.		VAUQUELIN.		STROHMMEYER.
2 SrO	104	59,29	58,76	63,435
P ⁵	71,4	40,71	41,24	36,565
2 SrO, P ⁵	175,4	100,00	100,00	100,000

[E. Pyrophosphorsaurer Strontian. — Salpetersaurer Strontian gibt mit pyrophosphorsäurem Natron einen amorphen Niederschlag. Erwärmt man das Gemenge, so verwandelt sich der amorphe Niederschlag in kleine Krystalle. — In Wasser etwas löslich, löst sich leicht in Salz- und Salpeter-Säure. Unlöslich in Essigsäure und in wässrigem pyrophosphorsäuren Natron.

Berechnung.		SCHWARZENBERG.	
2 SrO	104,0	59,22	59,22
P ⁵	71,4	40,78	40,78
2 SrO, P ⁵	175,4	100,00	100,00

F. Metaphosphorsaurer Strontian. — Wie das Barytsalz dargestellt, indem man kohlen-sauren Strontian mit verdünnter Phosphorsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, und auf 316° erhitzt. — In Wasser und Säuren unlöslich; wird durch Schwefelsäure zersetzt.

Berechnung.		MADDELLI.	
SrO	52,0	28,52	28,337
P ⁵	71,4	71,48	71,663
SrO, P ⁵	123,4	100,00	100,000

MADDELLI. (*Mem. Chem. soc. London.* 3, 273. 1848. W.)

Strontium und Schwefel.

A. Einfach-Schwefel-Strontium. — 100 Th. schwefelsaurer Strontian, in einem Kohlentiegel heftig geglüht, liefern 64 Th. Schwefelstrontium. Dieses ist weiss, körnig, zusammengebacken, aber zerreiblich. BERTHIER. — Die Zersetzung [171] des schwefelsauren Strontians durch Kohle erfolgt leichter, als die des schwefelsauren Baryts; zur Bereitung

von Schwefelstrontium, um daraus verschiedene Strontiansalze darzustellen, dienen die beim Schwefelbaryum angeführten Weisen, besonders α , α u. β (II, 137), jedoch hat die Kohle ungefähr $\frac{1}{3}$ des schwefelsauren Strontians zu betragen.

Berechnung.			BERTHOLLET.
Sr	44	73,33	73,17
S	16	26,67	26,83
SrS	60	100,00	100,00

Die Auflösung des Schwefelstrontiums in kochendem Wasser setzt beim Erkalten viele Krystalle von reinem Strontian ab, BERTHOLLET (*J. polytechn. Cah.* 11, 315), H. ROSE (*Pogg.* 53, 430); die Mutterlauge hält Hydrothion-Schwefelstrontium oder Zweifach-Hydrothionstrontian. Zieht man das Schwefelstrontium mit einer ungenügenden Menge Wasser aus, so nimmt dieses vorzüglich Zweifach-Hydrothionstrontian auf, und der Rückstand theilt neuen Wassermengen fast reinen Strontian mit. H. ROSE.

B. Hydrothion-Schwefelstrontium oder Zweifach-Hydrothionstrontian. — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Schwefelstrontium oder durch Strontianwasser Hydrothiongas bis zur Sättigung. BERZELIUS. — 2. Man löst Schwefelstrontium in kochendem Wasser, und lässt durch Erkalten den Strontian daraus anschießen. H. ROSE. — Die nach 1) erhaltene Flüssigkeit, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert große, gestreifte Säulen, welche 4seitig zu sein scheinen, sich im trocknen Zustande an der Luft in mehreren Tagen nicht verändern, und welche beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, dieses nebst dem zweiten Atom Hydrothion unter Kochen verlieren, und weißes, pulveriges Einfach-Schwefelstrontium lassen. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 442). — Die wässrige Lösung, in einer Retorte gekocht, entwickelt reichlich Hydrothiongas, noch leichter, als die Barytverbindung, und setzt bei jedesmaligem Erkalten Strontiankrystalle ab, welchen sich erst bei großer Concentration der Flüssigkeit auch Krystalle von Zweifach-Hydrothionstrontian beimengen. BERTHOLLET, H. ROSE.

C. Hydrothioniger Strontian. — Kommt mit dem hydrothionigen Baryt überein.

D. Unterschweifigsaurer Strontian. — Die Auflösung des Schwefelstrontiums wird der Luft ausgesetzt, oder vom schwefligsauren Gase durchstrichen, bis sie entfärbt ist, HERSCHEL, wobei sich im erstern Falle kohlen-saurer Strontian, im letztern Schwefel niederschlägt. Beim Vermischen der Flüssigkeit mit Weingeist scheidet sich der unterschweiflige Strontian in zarten, atlasglänzenden Krystallen ab, GROTTUUS (*Schw.* 9, 334); beim Abdampfen der Flüssigkeit [172] erhält man ihn in durchsichtigen, rhomboidalen Krystallen. GAY-LUSSAC. Die Krystalle sind sehr groß. RAMMELSBURG. Das Salz schmeckt anfangs fade, dann schweflig; verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben. GAY-LUSSAC. — Luftbeständig; verliert sein Wasser bei 50 bis 60°, ohne übrigens zersetzt zu werden; verwandelt sich bei höherer Temperatur, unter Entwicklung von Schwefel, in schwefelsauren Strontian und in Schwefelstrontium. GAY-LUSSAC. Verliert sein Wasser noch nicht bei 60°; hält noch bei 180° 6 Proc. Wasser zurück, zersetzt sich bei etwas stärkerer Hitze in Wasser, Schwefel und etwas schweflige Säure, die entweichen und in ein weißes pulveriges Gemeng von Schwefelstrontium, schwefligsaurem Strontian und schwefelsaurem Strontian. RAMMELS-

BERG (*Fögg.* 56, 301). — Mit Salpetersäure behandelt, wird es zu schwefelsaurem Strontian mit einer 2fachen Menge Schwefelsäure. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 85, 199; 95, 165). — Es löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, GAY-LUSSAC; in 4 Th. Wasser von 13°, in 1¾ kochendem, HERSCHEL.

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
SrO	52	35,86
S ² O ²	48	33,10
5 HO	45	31,04
SrO, S ² O ² + 5 Aq	145	100,00

[E. *Niederschwefelsaurer Strontian.* — $\text{SrO}, \text{S}^{10}\text{O}^5 + 6\text{HO}$. Wird wie das Barytsalz dargestellt, aber weniger vollständig durch Weingeist gefällt. W.]

F. *Schwefligsaurer Strontian.* — Geschmackloses, kaum in Wasser lösliches Pulver, das sich an der Luft in schwefelsauren Strontian verwandelt.

G. *Unterschwefelsaurer Strontian.* — X-System 6gliedrig; *Fig.* 132; undeutlicher Blätterdurchgang nach p; $r : r^3 = 120^\circ$. Schmeckt bitter. Luftbeständig; verknistert schwach im Feuer, und lässt beim Glühen 57,75 Proc. schwefelsauren Strontian. Löst sich in 4,5 Th. Wasser von 16°, in 1,5 kochendem; nicht in Weingeist. HEEREN.

	Krystallisirt.	HEEREN.
SrO	52	32,5
S ² O ⁵	72	45,0
4 HO	36	22,5
SrO, S ² O ⁵ + 4 Aq	160	100,00

H. *Schwefelsaurer Strontian.* — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Cölestin*. — Fällt nieder beim Vermischen eines aufgelösten Strontiansalzes mit Schwefelsäure oder einem aufgelösten schwefelsauren Salze. Auch eine Gypslösung fällt die Strontiansalze. — Strontian erhitzt sich mit Vitriolöl, ohne zu erglühen, JUL. FONTENELLE u. QUESNEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* 37, 223); bei größern Massen kommt er zum Glühen, KASTNER (*Kastn. Arch.* 16, 229).

X-System des natürlichen 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 61 und viele andere Gestalten; spaltbar nach p, weniger gut nach u und u'; $u^1 : u = 104^\circ 48'$ HAUY, $103^\circ 42'$ PHILLIPS. Spec. Gewicht des natürlichen 3,953 BREITHAUPT, des künstlichen 3,5883 KARSTEN [173]. Der künstliche erscheint als ein weißes Pulver. Er ist geschmacklos. In heftiger Hitze schmilzt er zu einer glasartigen Masse.

	Berechnung.	STRO- KIRWAN, CLAYFIELD, VAUQUE- MEYER. HENRY, KLAPROTH.	LIN.
SrO	52	57	54
SO ³	40	43	46
SrO, SO ³	92	100	100

Wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelstrontium. Arsensäure treibt nach MORETTI (*Schw.* 9, 169) in der Hitze die Schwefelsäure aus. — Löst sich in 3840 Th. kochendem Wasser auf, HOPE; in 15029 Th. Wasser von 11°, in 3544 kochendem, BRANDES u. SILBER (*Br. Arch.* 33, 61); in 3600 Th. Wasser von 15,5°, minder reichlich in Wasser, welches schwefelsaures Natron, noch sparsamer in solchem, welches Schwefelsäure hält, ANDREWS (*Phil. Mag. Ann.* 7, 406). Löst sich langsam, aber vollständig in Kochsalzlösung (Unterschied vom schwefelsauren Baryt), daraus durch Schwefelsäure fällbar, WACKENRODER; löst sich nicht in Salmiaklösung, BRETT.

b. *Saurer*. — Der einfach-schwefelsaure Strontian gibt mit kochendem Vitriolöl eine Auflösung, aus welcher er durch Wasser wieder gefällt wird. HOPE, KLAPROTH, MORETTI.

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelstrontium* und *Hydrothiocarbon-Strontian*. — Die im luftleeren Raume abgedampfte braungelbe Lösung lässt eine strahlige, blässcitronengelbe, verwitterte Masse, welche beim jedesmaligen Befeuchten rothbraun wird, und welche leichter in Wasser löslich ist, als das Barytsalz. BERZELIUS.

Strontium und Selen.

A. *Einfach-Selenstrontium* und *Hydroselen-Strontian*. — Auflöslich.

B. *Mehrfach-Selenstrontium* und *hydroseleniger Strontian*. — Hydroseleniges Kali erzeugt mit Strontiansalzen einen fleischrothen Niederschlag, der in der Glühhitze das Selen nicht verliert, und aus welchem Säuren Selen abscheiden. BERZELIUS.

C. *Selenigsaurer Strontian*. — a. *Einfach*. — Weißes, nicht schmelzbares, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Zweifach*. — Wird wie der 2fach-selenigsaure Baryt erhalten. Setzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung als eine milchweisse, nicht krystallische Rinde ab; dieselbe schmilzt in der Hitze und entwickelt unter Aufblähen erst Wasser, dann die Hälfte der Säure, so dass schwammiger einfach-selenigsaurer Strontian bleibt. Schwierig in Wasser löslich, selbst in kochendem langsam. BERZELIUS.

[174]

Strontium und Iod.

A. *Iod-Strontium*. — Durch Sättigen des wässrigen Hydriods mit Strontian, kohlensaurem Strontian oder Schwefelstrontium und Abdampfen, oder nach der von O. HENRY beim Iodbaryum (II, 144) angegebenen Weise. — Schmilzt unter der Rothglühhitze bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung; beim Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Verflüchtigung des Iods in Strontian. Leicht in Wasser löslich. GAY-LUSSAC.

Iod-Strontian? — In der Glühhitze verbindet sich das Iod mit Strontian. GAY-LUSSAC. Die Verbindung enthält gleiche Atome Iod und Strontian, und verliert ihr Iod in zu starker Glühhitze. GROUVELLE.

B. *Iodsaurer Strontian*. — 1. Man löst Iod in Strontianwasser; der meiste Iodsaure Strontian fällt nieder, das Iodstrontium bleibt gelöst. GAY-LUSSAC. — 2. Man fällt wässrigen salzsauren Strontian durch iodsaures Natron. a. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so erhält man Salz α als Pulver; b. in der Kälte Salz β in Krystallen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 575). — Das entwässerte Salz entwickelt beim Glühen Ioddampf und 12,452 Proc. Sauerstoffgas und lässt 40,244 Proc. eines aus fünfteil-iodsaurem Strontian bestehenden Rückstandes. $(5(\text{SrO}, \text{JO}^3) = 5\text{SrO}, \text{JO}^3 + 4\text{J} + 18\text{O})$. Es löst sich leicht in kalter Salzsäure, unter dunkelgelber Färbung derselben und Entwicklung von Chlor. RAMMELSBURG.

a. *Einfach-gewässert*. — Nach 2, a). Weißes Pulver.

β. Sechsfach-gewässert. — Nach 1) oder 2, b). Kleine Krystalle, welche Oktaeder zu sein scheinen. GAY-LUSSAC.

1 Th. Salz β löst sich in 416 Th. Wasser von 15°, in 138 Th. kochendem, GAY-LUSSAC; es löst sich in 342 Th. Wasser von 15°, in 110 Th. kochendem, und auch in erwärmter Salpetersäure schwierig. RAMMELSBURG.

Entwässert.			Salz α.			RAMMELSBURG.	
SrO	52	23,85	SrO	52	22,91	23,37	
JO ⁵	166	76,15	JO ⁵	166	73,13	72,46	
			HO	9	3,96	4,17	
SrO, JO ⁵	218	100,00	+ Aq	227	100,00	100,00	
Salz β.			RAMMELSBURG.				
SrO	52	19,12	}	79,86			
JO ⁵	166	61,03					
6 HO	54	19,85		20,14			
+ 6 Aq	272	100,00		100,00			

C. Fünftel-übertodsaurer Strontian. — Bleibt beim Glühen des Iodsauren Strontians zurück. Zeigt, in Wasserstoffgas erhitzt, dieselben Erscheinungen, wie der fünftel-Iodsaure Baryt, nur nicht so lebhaft Feuerentwicklung. RAMMELSBURG.

A. Brom-Strontium. — Die Auflösung des kohlensauren Strontians in wässrigem Hydrobrom wird zur Trockne abgedampft und erhitzt. — Weiße Masse, in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzend. BERTHEMOT, RAMMELSBURG.

Sechsfach-gewässertes Bromstrontium oder fünffach-gewässertes Hydrobrom-Strontian. — Krystallisiert beim Abdampfen und Erkalten der wässrigen Lösung des Bromstrontiums. — Sehr lange Nadeln. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 7). — Sie verwittern nach BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 74, 394) an der Luft, nach RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 238) nicht, selbst nicht über Vitriolöl. Sie verlieren ihr Wasser beim schwachen Erhitzen, LÖWIG, und schmelzen dabei in ihrem Krystallwasser, RAMMELSBURG. Sie färben die Flamme des Weingeistes und Kerzenlichts purpurroth. LÖWIG.

Trocken.			Gewässert.			RAMMELS- BERG.		Oder:		
Sr	44	35,95	Sr	44	24,94	}	69,76	SrO	52	29,48
Br	78,4	64,05	Br	78,4	44,45			HBr	79,4	45,01
			6 HO	54	30,61		30,24	5 HO	45	25,51
Sr, Br	122,4	100,00		176,4	100,00		100,00		176,4	100,00

B. Unterbromigsaurer Strontian? — Das Brom verhält sich gegen Strontianwasser, wie gegen Barytwasser (II, 146), nur dass der bromsaure Strontian nicht niederfällt. BALARD.

C. Bromsaurer Strontian. — 1. Man dampft die Lösung des kohlensauren Strontians in wässriger Bromsäure zum Krystallisiren ab. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 84 u. 87). — 2. Man löst Strontiankrystalle und Brom durch Schütteln in Wasser auf, und dampft die Lösung bei gelinder Wärme ab. Der bromsaure Strontian krystallisiert etwas früher, als das

gewässerte Bromstrontium, doch lassen sich beide Verbindungen durch Umkrystallisiren nicht völlig scheiden. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 7). — Durch Erwärmen der Krystalle erhält man das trockne Salz, welches in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Bromstrontium zerfällt. LÖWIG. Es verhält sich dabei, wie das Barytsalz, doch ist die Zersetzung nicht so stürmisch. RAMMELSBURG.

Die Krystalle halten 1 At. Wasser. Gerade rhombische Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 69. $u^1 : u = 98^\circ 40'$; $l : l^1 = 78^\circ 15'$. Sie verlieren ihr Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl, dagegen völlig bei 120° . RAMMELSBURG. Nach LÖWIG sind es 4seitige Nadeln, fester und weniger durchsichtig, als das gewässerte Bromstrontium, in trockner Luft verwitternd. — Die Krystalle lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBURG.

Entwässert.				Krystallisirt.			RAMMELS- BERG.
SrO	52	30,52	SrO	52	28,99		28,82
BrO ⁵	118,4	69,48	BrO ⁵	118,4	66,00		66,19
			HO	9	5,01		4,99
SrO, BrO ⁵	170,4	100,00	SrO, BrO ⁵ + Aq	179,4	100,00		100,00

[176]

Strontium und Chlor.

A. *Chlor-Strontium*. — Strontian, in Chlorgas erhitzt, wird unter Ausscheidung von $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas gegen 1 Maafs absorbirtes Chlorgas zu Chlorstrontium. — Erhitzter Strontian absorbirt das salzsaure Gas unter Feuerentwicklung und Bildung von Wasser. CHEVREUL. — Wird aus dem gewässerten Chlorstrontium durch Glühen wasserfrei erhalten. — Nach schwächerem Erhitzen weißes Pulver, nach dem Schmelzen weißse, halbdurchsichtige, schmelzähnliche Masse. Strengflüssig, feuerbeständig, nicht die Elektrizität leitend, von scharfem, bitterm Geschmacke. Spec. Gewicht ungefähr 2,8033 KARSTEN. — Wird durch Glühen an der Luft alkalisch durch Verlust von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff. KRAUS (*Pogg.* 43, 139). Also reciproke Affinität.

H.				VAUQUE-VAL.				STRO-	KIR-	
Berechnung. DAVY.				LIN. ROSE.				MEYER.	WAN.	
Sr	44	55,4	58	SrO	52	65,5	60,7	61,67	65,585	69
Cl	35,4	44,6	42	MuO ²	27,4	34,5	39,3	38,33	34,415	31
SrCl	79,4	100,0	100	SrO, MuO ²	79,4	100,0	100,0	100,00	100,000	100

Sechsfach-gewässertes Chlorstrontium oder *fünffach-gewässertes salzsaures Strontian*. — Das Chlorstrontium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung. — *Darstellung* wie beim salzsauren Baryt (II, 147). Am einfachsten durch Auflösen des durch Glühen von Cölestia mit $\frac{1}{3}$ Kohle erhaltenen Schwefelstrontiums in Wasser und Sättigen des Filtrats mit Salzsäure. — Lange 6seitige Nadeln, die Flamme des Weingeistes und Kerzenlichts besonders lebhaft roth färbend. — Sie verwandeln sich beim Erhitzen unter Schmelzen in trocknes Chlorstrontium. — Sie zerfließen nur an feuchter Luft; sie lösen sich in $\frac{3}{4}$ Th. kaltem Wasser, in jeder Menge heißem. Concentrirte Salzsäure fällt aus der Lösung einen Theil des Salzes. HOPE. Sie lösen sich bei 15° in 6 Th. Weingeist von 0,833 spec. Gew., VAUQUELIN, in 24 Th. kaltem und in 19 Th. kochendem absoluten Weingeist. BUCHOLZ.

VAUQUEL-

	Berechnung.	KIRWAN.	LIN.	Oder:			
SrCl	79,4	59,52	58	60	SrO,HCl	88,4	66,27
6 HO	54	40,48	42	40	5 HO	45	33,73
SrCl,6Aq	133,4	100,00	100	100	SrO,HCl + 5 Aq	133,4	100,00

[B. *Chlorigsaurer Strontian*. — Auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt. — Weniger leicht bei langsamer Verdunstung zersetzt; zerfließlich; zerfällt bei 208° in chlorsauren Strontian und Chlorstrontium. MILLON.

	Berechnung.	MILLON.
SrO	52,0	46,32
ClO ³	59,4	53,68
SrO,ClO ³	111,4	100,00
		100,00 W.]

C. *Chlorsaurer Strontian*. — Wird wie der chlorsaure Baryt erhalten. Krystallisirt in Nadeln, schmeckt kühlend, stechend und etwas herb. — Enthält nach CHENEVIX 26 Proc. Strontian, 46 Chlorsäure und 28 Wasser. — Schmilzt und verpufft mit Purpurflamme auf glühenden Kohlen. VAUQUELIN. — Zerfließt an der Luft; löst sich leichter, als der salzsaure Strontian, in Weingeist. CHENEVIX.

D. *Ueberchlorsaurer Strontian*. — Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Krystallmasse [177], die aber selbst in der Darre schnell zerfließt. Die Lösung des Salzes in Weingeist verbrennt mit schöner Purpurflamme. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

Strontium und Fluor.

Fluor - Strontium. — Wird wie das Fluorbaryum dargestellt. — Weißes Pulver. — Löst sich sehr wenig in Wasser und in wässriger Flusssäure. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 20).

Strontium und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaurer Strontian*. — Luftbeständige Krystalle. MISCHERLICH.

B. *Salpetersaurer Strontian*. — Wird wie der salpetersaure Baryt dargestellt. — Schiefst aus der wässrigen Auflösung, wenn man sie in der Wärme immer mehr concentrirt, in wasserfreien, wenn man sie in verdünntem Zustande der Kälte aussetzt, in gewässerten Krystallen an.

Das wasserfreie Salz krystallisirt in wasserhellen Oktaedern und Cubo - Oktaedern (Fig. 2 u. 4); es schmeckt kühlend, stechend, verknistert in der Hitze und schmilzt in der Glühhitze unter Zersetzung, Strontian lassend. Es verpufft auf glühenden Kohlen nur schwach, mit rother Flamme.

	Trocken.		STROMEYER.	COOPER.	RICHTER.
SrO	52	49	49,38	49,08	48,6
NO ⁵	54	51	50,62	50,92	51,4
SrO,NO ⁵	106	100	100,00	100,00	100,0

X-System des *gewässerten Salzes* 2 u. 1gliedrig; Fig. 107; jedoch ohne die Fläche t, und dafür mit der Fläche f; p : u = 103° 40'; p : f nach hinten = 131° 47'; u : u' = 66° 20'; u' : m (Fläche rechts von u') = 146° 50';

$u : z = 140^\circ 10'$; $p : z = 111^\circ 5'$; $z' : z = 126^\circ$. Sehr verwitternd. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 289).

Der salpetersaure Strontian löst sich in 5 Th. kaltem, in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser, nicht in absolutem Weingeist.

	Gewässert.	COOPER. KIRWAN.		
SrO	52	34,44	35,4	36,21
NO ⁵	54	35,76	36,8	31,07
5 HO	45	29,80	27,8	32,72
SrO, NO ⁵ + 5 Aq	151	100,00	100,0	100,00

C. *Bromstrontium - Ammoniak*. — Das gepulverte wasserfreie Bromstrontium absorbiert etwas Ammoniakgas. Die Verbindung löst sich klar in Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 238).

	Berechnung.	RAMMELSBERG.	
4 SrBr	459,6	96,65	96,8
NH ³	17	3,35	3,2
4 SrBr, NH ³	506,6	100,00	100,0

[178] D. *Chlorstrontium - Ammoniak*. — Gepulvertes trocknes Chlorstrontium verschluckt das Ammoniakgas begierig, ein weißes lockeres, sehr voluminöses Pulver bildend, welches beim Erhitzen das Ammoniak wieder verliert. H. ROSE (*Pogg.* 20, 155).

	Berechnung.	H. ROSE.	
SrCl	79,4	53,87	54,19
4 NH ³	68	46,13	45,81
SrCl, 4 NH ³	147,4	100,00	100,00

Strontium und Natrium.

74 Th. (1 At.) *kohlensaurer Strontian* schmelzen mit 53,2 Th. (1 At.) trockenem *kohlensauren Natron* bei starker Glühhitze zu einer nach dem Erkalten steinigen Masse von unebenem schwach krystallischen Bruche zusammen, die auch in der Welfsglühhitze keine Kohlensäure verliert. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 247). — Vor dem Löthrohr auf Kohle gibt kohlensaurer Strontian (ein Ueberschuss desselben bleibt ungelöst) mit kohlensaurem Natron ein klares Glas, nach dem Erkalten milchweiß. Dasselbe kommt bei stärkerem Glühen ins Kochen, verliert Kohlensäure, und zieht sich in die Kohle. BRAZELIUS.

Gegen *Borax* und *Phosphorsalz* verhält sich der Strontian wie der Baryt. BRAZELIUS.

[BAER gelang es, ein dem Barytsalz (S. 153) ähnliches Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Strontian und Natron darzustellen, aber nach der Formel, die er dafür gibt: $2 \text{SrO}, 9 \text{PO}^5 + \text{NaOPO}^5$, dürfte es für ein Gemenge gehalten werden müssen. W.]

92 Th. (1 At.) *schwefelsaurer Strontian* liefern mit 53,2 Th. (1 At.) trockenem *kohlensauren Natron* ein sehr schmelzbares Gemisch, sich in der Welfsglühhitze nicht verflüchtigend, nach dem Erstarren weiß, undurchsichtig, steinig, von unebenem, sehr wenig krystallischen Bruche. BERTHIER.

Strontium und Strontium.

1 At. *kohlensaurer Strontian* gibt mit 1 At. *Chlorstrontium* bei mäßiger Glühhitze eine wasserhelle dünne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer homogenen, porcellanartigen Masse von blättrigem Gefüge erstarrt. DÖBEREINER (*Pogg.* 15, 240).

1 At. *schwefelsaurer Strontian* kommt mit 1 At. *Chlorstrontium* leicht in Fluss; die erstarrte Masse ist gleichartig und durchscheinend, von krystallischem Bruche. DÖBERKINER.

Fernere Verbindung des Strontiums.

Mit Quecksilber.

C A L C I U M.

Geschichte. Der Kalk ist seit den ältesten Zeiten bekannt. BLACK zeigte 1756 zuerst, worin der Unterschied zwischen dem gebrannten und ungebrannten Kalk liege. H. DAVY stellte 1808 zuerst das Calcium dar.

Vorkommen. Unter allen Alkalimetallen das verbreitetste; findet sich in allen 3 Reichen, vorzüglich als kohlsaurer, phosphorsaurer, schwefelsaurer, salzsaurer, salpetersaurer, arsensaurer und scheelsaurer Kalk, ferner als kieselsaurer Kalk, theils für sich, theils in Verbindung mit andern kieselsauren Salzen viele Steine constituirend, und als Fluorcalcium.

Darstellung. Wie die des Baryums, nach den Weisen 1 und 2. H. DAVY (*Gibb.* 32, 369); BERZELIUS u. PONTIN (*Gibb.* 36, 235); GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherch.* 1, 50); HARE. Doch hält bei Weise 1 die Abscheidung des Quecksilbers schwieriger.

Eigenschaften. Silberweiss; bei der gewöhnlichen Temperatur fest.

Atomgewicht des Calciums 20,5 BERZELIUS, 20 DUMAS (*Compt. rend.* 14, 546); ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 26, 472).

Verbindungen des Calciums.

Calcium und Sauerstoff.

A. Kalk. CaO .

Calciumoxyd, Kalkerde, Chaux, Terre calcaire.

Bildung. Das Metall oxydirt sich schnell an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur ohne, bei Erhitzung mit Feuerentwicklung. In Wasser löst es sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas zu Kalkwasser auf. H. DAVY.

Darstellung. Durch anhaltendes Glühen des kohlsauren Kalks; im Großen des gemeinen Kalksteins, in Kalköfen; im Kleinen des Kalkspaths, des weissen Marmors, der Austerschalen oder des künstlich bereiteten kohlsauren Kalks in Tiegeln; den letzten Rest von Kohlensäure entfernt man durch Anfeuchten mit Wasser und nochmaliges Glühen. — Unreiner, thonhaltiger Kalkstein wird durch zu starke Hitze *todtgebrannt*, d. h. in eine halbgeschmolzene Verbindung von Kalk mit Kiesels- und Alaun-Erde verwandelt, welche sich mit Wasser nicht mehr erhitzt und damit nur unvollkommen zerfällt. Solchen Kalk beobachtete BERGMAN (*Opusc.* 1, 27). Reiner kohlsaurer Kalk, wie carrarischer Marmor, lässt sich auch durch das heftigste Essenfeuer oder durch wiederholtes Glühen im Porcellanofen nicht todtbrennen. GEHLEN (*N. Gehl.* 3, 308), NASSE (*Schw.* 46, 91). Austerschalen

und Kreide brennen sich unter gewissen Umständen tod. BUCHOLZ (*N. Gehl.* 4, 128). vgl. VICAT (*Ann. Chim. Phys.* 23, 424; *Schw.* 46, 126).

[180] *Eigenschaften.* Weiss, weich, lässt sich leicht pulvern. Spec. Gew. 2,3 KIRWAN, 3,08 bei 4° im luftleeren Raume, ROYER u. DUMAS, 3,1605 KARSTEN, 3,179 POL. BOULLAY, 3,2 RICHTER. Einer der strengflüssigsten Körper schmilzt nur in der heftigsten, durch starke Volta'sche Säulen, H. DAVY, oder durch Sauerstoffgas auf Kohle, MORVEAU, oder durch das Knallgasgebläse, CLARKE, hervorgebrachten Hitze, nach Letzterem unter Verbreitung eines herrlichen rothen Lichts, meistens nur an den Kanten, zu einem weissen undurchsichtigen Schmelz. Nicht verdampfbar. — Schmeckt alkalisch; verändert die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien; wirkt unter allen Alkalien am wenigsten ätzend.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY	
				früher	später.
Ca	20	71,43	71,91	73,5	72,8
O	8	28,57	28,09	26,5	27,2
CaO	28	100,00	100,00	100,0	100,0

(CaO = 256,02 + 100 = 356,02. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Elektricität; durch weifsglühendes Kalium; durch Phosphor, durch Schwefel, Schwefelkohlenstoff (I, 648, 3) und Chlor in der Glühhitze.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Kalkhydrat.* — *Gelöschter Kalk.* — Kalk, mit ungefähr $\frac{1}{2}$ Th. Wasser zusammengebracht, nimmt dasselbe zuerst durch Haarröhrchen-Anziehung in die Poren auf, welche die beim Brennen verjagte Kohlensäure gelassen hat, wobei die Luft unter Zischen ausgetrieben wird, und vereinigt sich dann mit dem Wasser zu pulvrigem Hydrat unter einer Wärmeentwicklung, die bis zum Entzünden von Schwefel, Schiefspulver (*Ann. Chim. Phys.* 23, 217) und Holz steigen kann, und um so schneller und heftiger ist, je reiner der Kalk und je gröfser seine Menge. Selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis zu 100°. Der aufsteigende Wasserdampf reifst viel Kalk mit sich fort. Befeuchtet man den Kalk mit wenig Wasser, so zeigt er während des Löschens im Dunkeln lebhaftes Leuchten. PELLETIER, KORTÜM (*Voigt N. Mag.* 2, 69); HEINRICH (*Phosphorescenz* 573); GÜBEL (*Schw.* 58, 488). — Kalk, mit der 3fachen Wassermenge übergossen, zerfällt unter lebhaftem Aufkochen zu einem breiartigen Gemenge von Kalkhydrat und Kalkwasser. — Die Wärmeentwicklung beim Löschen lässt sich keineswegs blofs vom Uebergange des Wassers in den festen Zustand ableiten, da sich auch Eis mit Kalk erhitzt. — Die Angabe von GROTHUSS, beim Löschen des Kalkes entwickle sich Ammoniak, widerlegte PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 315). — Der der Luft ausgesetzte Kalk verwandelt sich in eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk (II, 171, unten).

Man erhält das Kalkhydrat im krystallischen Zustande, wenn man entweder nach CHOMPRÉ u. RIFFAULT (*Güb.* 28, 117) in den Kreis der Volta'schen Säule 2, durch Amianth [181] verbundene, Becher bringt, deren positiver salpetersauren Kalk und deren negativer Wasser enthält, wo sich die Kalkkrystalle an den negativen Draht des letzteren Bechers setzen; — oder leichter, wenn man nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 1, 334) ein Gefäfs mit Kalkwasser und eines mit Vitriolöl unter eine,

unten zu verschleifende, Glocke stellt, und das Vitriolöl erneuert, so oft es mit Wasser überladen ist.

Das durch Löschen des Kalkes erhaltene Kalkhydrat erscheint als ein zartes weißes Pulver; das krystallisirte stellt durchsichtige, regelmäßige 6seitige Säulen dar, die gerade abgestumpft sind, und sich nach den Endflächen spaltbar zeigen, und 6seitige Tafeln, welche oft nach den Seitenflächen eines Rhomboeders spaltbar sind. GAY-LUSSAC. — Es verliert bei schwacher Glühhitze ohne Schmelzung sein Wasser. An der Luft zieht es Kohlensäure an, wobei die Krystalle undurchsichtig werden.

Berechnung.			DALTON.	BRAZELIUS.	GAY-LUSSAC. LAVOISIER.	
CaO	28	75,67	75	75,7 bis 75,5	76,25	77,7
HO	9	24,33	25	24,3 „ 24,5	23,75	22,3
CaO,HO	37	100,00	100	100,0 100,0	100,00	100,0

β. Kalkwasser. — Man schüttelt gelöschten Kalk mit Wasser, und filtrirt bei abgehaltener Luft. — Da natürlicher kohlensaurer Kalk der verschiedensten Formationen Kali- und Natron-Salze hält, so geht in das Wasser, welches man zum erstenmal mit dem gelöschten Kalk schüttelt, ätzendes, schwefelsaures und salzsaures Kali und Natron über, wodurch das Wasser stärkern alkalischen Geschmack und stärkere Reaction auf Pflanzenfarben erhält, so wie die Eigenschaft, sich an der Luft langsamer mit einer Kalkhaut zu bedecken. Um daher reines Kalkwasser zu erhalten, hat man einigemal Kalkmilch mit Wasser zu schütteln, und nach dem Subsidiiren zu decanthiren, und das ungelöst gebliebene Kalkhydrat mit frischem Wasser zu schütteln und zu filtriren. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 48); A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 25, 230). — Nach DALTON (*System* 2, 331) löst sich der Kalk in 778 Th. Wasser von 15,6°, in 972 Th. Wasser von 54,4° und in 1270 Th. Wasser von 100° auf; nach PHILLIPS (*Ann. Phil.* 17, 107) in 656 Th. Wasser von 0°, in 752 von 15,6° und in 1280 von 100°; das bei 0° gesättigte Kalkwasser setzt daher bei 100° viel Kalkhydrat in kleinen Krystallen ab. PHILLIPS. [Nach WITTSTEIN löst sich 1 Th. Kalk in 729—733 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 1310—1350 Th. von 100°. W.] — 2000 Th. in der Kälte gesättigtes Kalkwasser, mit 1000 Th. Wasser gemischt, setzen bei 100° 1 Th. Kalkhydrat ab; aber mit 2000 Th. Wasser gemischt, unter geringer Trübung bloß 0,075 Th. Lässt man das gekochte Kalkwasser erkalten, so nimmt der durch das Kochen erzeugte Niederschlag nicht merklich ab. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 2, 23). — [In Kali- oder Natronlauge ist der Kalk unlöslich. Wird 1 Th. Kali oder Natron in 100 Th. Wasser gelöst und mit einem großen Ueberschuss von Kalk gekocht, so findet man in der Flüssigkeit nur $\frac{1}{50000}$ Kalk. — Kalkwasser gibt mit kohlensäurefreiem Aetzkali einen reichlichen Niederschlag von einem Kalkhydrat. PELOUZE (*Compt. rend.* 33, 53). L.] — Das Kalkwasser ist farblos, schmeckt schwach alkalisch und herb, und bedeckt sich an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk. [WITTSTEIN bestätigt, dass der Niederschlag, welcher beim Stehen von Kalkwasser an der Luft entsteht, aus CaO, CO_2 besteht. (*Repert. Pharm.* 1, 182). W.]

Kalkmilch und **Kalkbrei** sind verschieden dicke Gemenge aus Kalkhydrat und Kalkwasser.

b. Mit den Säuren bildet der Kalk die **Kalksalze**. Die nicht in Wasser löslichen hießen sonst **Selenite**. Die Kalksalze sind [182] farblos, wenn die Säure farblos ist; haben ein geringeres spec. Gewicht, als die Baryt-

und Strontian-Salze, und schmecken herb. Nur wenige Kalksalze, besonders der salzsaure Kalk, färben auf Platindraht die Löhrohrflamme roth, gleich dem salzsauren Strontian, doch minder lebhaft. Die Färbung hört auf nach der Entwässerung des Salzes; sie tritt nicht ein, wenn dem salzsauren Kalk salzsaurer Baryt beigemischt ist. Weingeist, über löslichen Kalksalzen abgebrannt, zeigt eine rothe Flamme, wie mit Strontiansalzen, doch mit gelblicher Beimischung. — Der Kalk gibt fast mit denselben Säuren schwer oder nicht in Wasser lösliche Salze, wie der Baryt und Strontian; dieselben lösen sich leicht in Salz- und Salpeter-Säure, nur der schwefelsaure Kalk sehr wenig. Die wässrige Lösung der Kalksalze gibt mit ätzendem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) einen Niederschlag von Kalkhydrat. Sie gibt mit einfach-kohlensaurem, 2fach-boraxsaurem, halb-phosphor-, arsenig- oder arsen-saurem, einfach-weinsurem oder citronsäurem Natron weisse, leicht in Salzsäure lösliche Niederschläge. Zweifach-kohlensaures Kali fällt sie nicht bei grösserer Verdünnung; außer in der Hitze. — Schwefelsäure fällt die verdünntere Lösung nicht, oder gibt erst nach längerer Zeit Nadeln, besonders bei Zusatz von Weingeist; aber in der concentrirten erzeugt sie einen viel dickeren Niederschlag, als in den Baryt- und Strontian-Salzen. Fällt man ein Kalksalz durch eine unzureichende Menge von Schwefelsäure, so trübt das Filtrat die Baryt- und Strontian-Salze, weil es schwefelsauren Kalk gelöst enthält. Wäscht man den gefüllten schwefelsauren Kalk aus, und kocht ihn mit viel Wasser, so trübt das Filtrat ebenfalls die Baryt- und Strontian-Salze, so wie auch kleesaures Ammoniak oder Kali. — Wasser, mit schwefelsaurem Kali in der Kälte gesättigt, fällt selbst die concentrirte Lösung der Kalksalze nicht sogleich. — Scheelsaures Natron fällt den Kalk aus seinen Salzen vollständig, auch bei etwas vorwaltender Säure. ANTHON. Kleesäure und besonders ihre löslichen Salze fällen auch bei grosser Verdünnung aus Kalksalzen ein weisses, ziemlich leicht in Salz- und Salpeter-, fast gar nicht in Essig-Säure lösliches Pulver. Salpetersaurer Kalk, in so viel Wasser gelöst, dass 1 Th. Kalk auf 25000 Th. Wasser kommt, gibt mit einfach-kleesaurem Ammoniak und mit halb-phosphorsaurem Natron mässige, mit kohlensaurem Natron schwache, erst nach 5 Minuten eintretende Trübung; bei 50000 Th. Wasser ist die Trübung mit den ersteren 2 Salzen schwach, mit dem kohlensauren Natron sehr schwach und spät erscheinend; bei 100000 Th. Wasser erfolgt mit ersteren 2 Salzen nach 5 Minuten Opalisiren, mit kohlensaurem Natron nach längerer Zeit kaum merkliches; bei 200000, 400000 und 800000 Th. Wasser zeigt sich mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron nichts mehr, dagegen mit kleesaurem Ammoniak nach 5, 8 bis 15 Minuten schwaches, bei der zuletzt genannten Verdünnung kaum merkliches Opalisiren. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 525). — Kleesaures Ammoniak trübt in einigen Augenblicken eine Lösung des salzsauren Kalks, welche auf 1 Th. Kalk 400000 Th. Wasser hält. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Blofs die sehr concentrirten [183] Kalklösungen geben mit Einfach-Cyan-eisenkalium einen weissen flockigen und mit Iodsaurem oder Bernstein-saurem Natron nach einiger Zeit einen krystallischen Niederschlag. — Bei keiner Concentration bewirken eine Fällung: Ueberchlorsäure, Kiesel-flusssäure, Hydrothion-Ammoniak, 1- und 2-fach-chromsaures Kali und Aendert-halb-Cyaneisenkallium. — Auch der Kalk bildet einige Doppelsalze.

c. Mit einigen Erden zu Mineralien, Glasflüssen und Schmelzen.

d. Mit einigen schweren Metalloxyden, wie Bleoxyd.

e. Mit einigen organischen Stoffen.

B. *Calciumhyperoxyd*.

Nur als Hydrat dargestellt, welches in sehr zarten Schuppen niederfällt, wenn man Kalkwasser mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd, oder im Ueberschuss mit salpetersaurem oder salzsaurem Wasserstoffhyperoxyd vermischt. THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 8, 313).

Calcium und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaurer Kalk*. — a. *Halb*. — Einfach-kohlensaurer Kalk, einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt, verliert ungefähr blofs die Hälfte seiner Säure; völlig gebrannter Kalk nimmt zwischen gelinde glühenden Kohlen die Hälfte der verlorenen Kohlensäure wieder auf. — Die Verbindung verliert bei stärkerm Glühen alle Kohlensäure (der Meinung der Kalkbrenner entgegen, nach welcher halbgebrannter Kalk nicht mehr ganz gebrannt werden kann.) Braust und erhitzt sich stark mit Säuren. FUCHS. Gebrannter Kalk, in einer Porcellanröhre, durch welche kohlensaures Gas geleitet wird, weifsgelüht, beladet sich mit Kohlensäure bei derselben Temperatur, bei welcher kohlensaurer Kalk, für sich gelüht, seine Säure verlieren würde. Er ist fester, zerfällt nicht mehr mit Wasser und braust stark mit Salzsäure. PRITZOLDT. Es ist nicht untersucht, ob halb- oder einfach-kohlensaurer Kalk entsteht.

Gewässert. — 1. Halbgebrannter Kalk löscht sich nicht mit Wasser, sondern erhärtet damit. — 2. *Zerfallener Kalk*. Ganz gebrannter Kalk, der Luft dargeboten, nimmt in den ersten Tagen bedeutend an Gewicht zu, nach 3 Monaten nichts mehr und ist dann in die unter 2) untersuchte Verbindung verwandelt. — Die Verbindung entwickelt beim Auflösen in Salzsäure viel Wärme. Sie lässt nach starkem Glühen einen gebrannten Kalk, der in Wasser nur langsam und ohne bedeutende Temperaturerhöhung zu Pulver zerfällt. Also eine Art todtegebrannten Kalkes. FUCHS. (*Pogg.* 27, 601).

Trocken.			Gewässert.			FUCHS, 2)
2CaO	56	71,79	2CaO	56	64,37	63,8
CO ²	22	28,21	CO ²	22	25,29	24,0
			HO	9	10,34	12,2
2CaO, CO ²	78	100,00	CaO, HO + CaO, CO ²	87	100,00	100,0

[184] b. *Einfach*. — Findet sich in der Natur in großer Menge als *Kalkspath*, *Marmor*, *Kalkstein*, *Kalksinter*, *Tropfstein*, *Kreide*; ferner in Austerschalen, Eierschalen, Knochen u. s. w. — Trockner Kalk absorbiert selbst in 8 Tagen keine Kohlensäure, so lange nicht Wasser hinzutritt. SCHEEL. Kalkwasser und Kalkhydrat ziehen sie sehr rasch an. — Man erhält das Salz möglichst rein durch Auflösen der geglühten Austerschalen in Salzsäure, Füllen des phosphorsauren Kalks durch Ammoniak, Filtriren, Füllen durch kohlensaures Ammoniak und Auswaschen. Lässt sich auf dieselbe Weise krystallisch erhalten, wie der kohlensaure Baryt (II, 129), ZOEGA.

Der kohlensaure Kalk ist dimorph und krystallisirt als *Kalkspath* und *Arragonit*. — Krystallsystem des *Kalkspaths* 3 u. 3gliedrig. *Fig.* 141 (stumpfes Rhomboeder, die Grundform), 137, 138, 139, 140, 142, 143, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 154, und einige 100 andere Gestalten, worunter mehrere spitze und stumpfe Rhomboeder; $r^3 : r^5$ in *Fig.* 141 = $104^\circ 28' 40''$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 75^\circ 31' 20''$; $p : r$ (*Fig.* 137 und 139) = 135° ; $r : s = 127^\circ 45' 40''$; $r : \sigma = 135^\circ$; $s : s$ oder $\sigma : \sigma = 120^\circ$; $\mu : \mu^1$ (*Fig.* 147 und 148)

= 144° 20' 26" u. s. f. HAUY. Leicht spaltbar nach den r-Flächen (Fig. 141). — Spec. Gew. des isländischen Doppelspaths 2,717 im Vacuum. LE ROYER u. DUMAS, 2,721 MOHS, 275, NEUMANN, des spitzigsten Rhomboeders des Kalkspaths 2,6987, des mittleren (Fig. 141) 2,700, des stumpfsten 2,7064 KARSTEN.

Der *Arragonit* zeigt Krystalle des 2 u. 2gliedrigen Systems. Fig. 54 (Grundform), 55 u. a. Gestalten. $i : u = 107^\circ 49'$; $u : u^1 = 64^\circ 4'$; $u : t = 122^\circ 2'$. HAUY. Spec. Gew. 2,931 MOHS, 2,995 BREITHAUPT. Er wird beim schwachen Erhitzen ohne Gewichtsverlust trübe, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu Pulver, weil sich die Atome nach der Art zusammenlegen, nach welcher Kalkspath entsteht. BERZEZIUS, MITSCHERLICH (Pogg. 21, 157).

Das künstliche Salz erscheint gewöhnlich als ein weißes Pulver, aus feinen Krystallen bestehend, welche je nach den Umständen ihrer Bildung die Form und das spec. Gew. des Kalkspaths oder die des Arragonits besitzen (I. 95 bis 96). — Der natürliche und der künstliche kohlen-saure Kalk lässt sich, fest in einen Tiegel eingestampft, durch rasches Feuer unter einem, oft nur 1 Procent betragenden, Verlust von Kohlen-säure zu einer feinkörnigen, aus Kalkspath-Krystallen bestehenden, dem Marmor ähnlichen Masse schmelzen. HALL, BUCHOLZ (N. Gehl. 1, 271). Geschmacklos. Reagirt schwach alkalisch auf Pflanzenfarben. Marmor, Kreide, oder Arragonit feingepulvert bläuen geröthetes Lackmus und grünen Veilchensaft. LAUGIER (J. Chim. med. 6, 225); PLEISCHL (Zeitschr. Phys. v. W. 5. 54).

	BERTHOL- KIR- LET. WAN.		SCHAFF- ERDMANN DU- GOTSCH. U. MARCH. MAS.		MAR- STRO- CKT. MEYER					
Berechnung.	M u. K		K	D	K	D	D			
CaO	28	56	53,65	55	55,88	55,84	56	56,06	56,1	56,23
CO ²	22	44	46,35	45	44,12	44,16	44	43,94	43,9	43,77
CaO, CO ²	50	100	100,00	100	100,00	100,00	100	100,00	100,0	100,00

[185]	BERZELIUS, THENARD.	THOMSON.	BUCHOLZ.	RICHTER.	BERGMANN	
	URE.	D	D			
CaO	56,4	56,68	56,86	56,5	55,9	55
CO ²	43,6	43,32	43,14	43,0	} 44,1 {	34
Wasser				0,5		11
	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100

D bedeutet: isländischen Doppelspath, M: carrarischen Marmor, K: künstlichen kohlen-sauren Kalk. — Der Arragonit hält meistens $\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. kohlen-sauren Strontian, STROMMEYER (Untersuch. d. Mineralkörper 98), selten 2 bis 4 Proc. kohlen-saures Bleioxyd, BÜTTGER, KARSTEN (Pogg. 47, 497; 48, 352).

Wird zersetzt durch Glühhitze in Kalk und Kohlensäure; beim Hinzutreten von Wasserdämpfen oder andern Dampf- und Luft-Arten ist geringere Hitze erforderlich. Erhitzt man kohlen-sauren Kalk in einer Röhre, bis er anfängt, Kohlensäure zu entwickeln, vermindert dann die Hitze so weit, dass die Entwicklung eben aufhört, und leitet dann Wasserdampf hindurch, so fängt sie wieder an, hört aber auf so oft man den Dampfstrom unterbricht. Der Wasserdampf treibt die Atmosphäre von kohlen-saurem Gas hinweg, welche den kohlen-sauren Kalk umgibt und durch ihren Druck die Entwicklung der Kohlen-säure hindert [oder nach der andern Ansicht (I. 18 — 20 und 117 — 119): die Adhäsion des Wasserdampfs zum kohlen-sauren Gas begünstigt dessen Entwick-lung]. Ein Luftstrom wirkt wie der Wasserdampf. Befeuchten des Kalksteins befördert jedoch das Brennen desselben nicht, und schadet, weil das meiste

Wasser verdampft, und Brennmaterial verbraucht, bevor die Kohlensäureentwicklung beginnt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 219; auch *Ann. Pharm.* 22, 52; auch *J. pr. Chem.* 11, 244). — Ein Gemeng von kohlensaurem Kalk und gleichviel Quarzpulver, im lose bedeckten Tiegel $\frac{3}{4}$ St. lang weißgeglüht, liefert eine nach dem Befeuchten sehr alkalische Masse, aus welcher Salzsäure neben dem Kalk viel Kieselerde aufnimmt, die sich mit dem Kalk vereinigt hatte. Glüht man dagegen dasselbe Gemeng in einer ganz damit gefüllten, fest zugeschraubten starken schmiedeisernen Flasche $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Essenfeuer, so erhält man ein grauweißes Pulver, nach dem Befeuchten Curcuma kaum röthend, und sich in Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung und unter Rücklassung fast allen Quarzes lösend. PETZOLDT (*J. pr. Chem.* 17, 464). vgl. (I, 122, unten).

— 2. Th. gepulverter kohlensaurer Kalk, mit 1 Th. Natrium in einer Glasröhre geschichtet, liefert beim Erhitzen unter lebhafter Feuerentwicklung eine schwarze Masse, welche bei der Behandlung mit Salzsäure Kohle zurücklässt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 364), DÜBEREINER (*N. Br. Arch.* 18, 155). — Concentrirte Kalilauge entzieht dem Kalk Kohlensäure LIEBIG (*Pogg.* 24, 366). — Der kohlensaure Kalk löst sich in wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze, weniger in Kalisalzen.

— So eben gefällter (amorpher) kohlensaurer Kalk löst sich leicht in einer kalten concentrirten Salmiaklösung; vor 24 Stunden gefällter schwierig, gepulverter Kalkspath und Marmor noch schwieriger. Diese Lösungen trüben sich an der Luft, lassen jedoch nicht allen Kalk wieder fallen. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 7, 453). So eben gefällter kohlensaurer Kalk löst sich leicht in wässrigem kohlen-, schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak; die Lösung in ersterem Salze trübt sich sogleich wieder, die in den übrigen bleibt klar. Hat der gefällte kohlensaure Kalk durch längeres Stehen krystallische Natur angenommen, so gibt er mit den genannten Salzen selbst in der Wärme nur trübe Lösungen. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 18). — 1 At. kohlensaurer [186] Kalk, mit 1 At. Salmiak und mit Wasser unter Erneuerung desselben längere Zeit gekocht, löst sich fast gänzlich unter Entweichen von kohlensaurem Ammoniak, und die Lösung hält nur noch wenig Ammoniak. D. SMITH. — Durch Kohlensäure getrübtetes Kalkwasser klärt sich wieder bei Zusatz von schwefelsaurem oder salzsaurem Kali. G. MONVRAU. — In reinem Wasser ist der kohlensaure Kalk höchst wenig löslich, in kaltem reichlicher, als in heißem; die Lösung reagirt schwach alkalisch. [FRESSENIUS gibt an, dass 1 Th. kohlensaurer Kalk in 8834 Th. Wasser von 100° und in 10601 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst wird. W.] Mit gepulvertem Marmor oder Kreide gekochtes Wasser bläut geröthetes Lackmus. LAUGIER, FLEISCHL. — Fällt man Kalkwasser durch eine unzureichende Menge Kohlensäure, so setzt das Filtrat, bei abgehaltener Luft erhitzt, noch kohlensaurer Kalk ab. A. VOGEL (*Schw.* 33, 207).

Gewässertes einfach-kohlensaurer Kalk. — [Natürlich von SCHEERER (*Pogg.* 58, 382) in fließendem Wasser in Gestalt kleiner rhomboedrischer Krystalle aufgefunden, die nach dem Trocknen zwischen Fließpapier 48 Proc. Wasser enthielten, und im Uebrigen aus kohlensaurem Kalk, kleinen Mengen Talkerde, Kieselerde, Thonerde, Eisen und organischer Substanz bestanden. Die Formel der Verbindung würde $\text{CaO}, \text{CO}_2 + 5 \text{HO}$ sein. W.] 1. Die durch Kochen erhaltene Lösung von ungefähr 1 Th. Kalk und 3 Th. Zucker in 6 Th. Wasser, in der Kälte der Luft einige Monate dargeboten, setzt, mit kaltem Wasser zu waschende Krystalle ab. Aehnlich verhalten sich die Lösungen des Kalks in wässrigem Milchsüßer, Gummi oder Stärkmehl. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 48, 301; auch *Pogg.* 24, 575; auch *Ann. Pharm.* 2, 228). — 2. Die Zuckeralklösung, dem Strom einer galvanischen Batterie von 12 Paaren dargeboten, setzt an die aus Platinblech bestehende positive Elektrode dieselben Krystalle ab. BECQUEREL. — 3. In einer kupfernen Pumpen-

röhre hatten sich diese Krystalle aus dem Brunnenwasser abgesetzt. Fürst von SALM-HORSTMAR.

Sehr spitze Rhomboeder von 1,783 spec. Gew., geschmacklos, PELOUZE; rhombische Säulen mit 2 Flächen zugeschärft, wie Arragonit Fig. 54; $u : u$ ungefähr = 83 bis 84°, BECQUEREL; unregelmäßig 6seitige Säulen von 1,75 spec. Gew. SALM-HORSTMAR.

Das lufttrockne Salz wird beim Zerreiben zu einem Brei, welcher bei fortgesetztem Reiben wieder trocken wird; es wird an der Luft über 19° undurchsichtig und zerfällt zu einem weissen Pulver; unter Wasser hält es sich unter + 17,5°; aber schon bei 19° zerfällt es in demselben. SALM-HORSTMAR. Es verliert bei 28 bis 30° sein Wasser und wird teigig, hält sich aber an der Luft unter 20° unverändert. Unter Wasser oder Aether von 30° zerfällt es zu einem zarten, kreide-ähnlichen Pulver. Kochender wasserhaltiger Weingeist entzieht ihm das Wasser völlig; aber kochender absoluter Weingeist entzieht ihm blofs 2 At. Wasser; die Krystalle behalten hierbei ihre Gestalt, werden matt, halten, bei 5° getrocknet, noch 34,8 Proc. (3 At.) Wasser, und verwittern schnell an der Luft. PELOUZE.

	Berechnung.		PELOUZE.	SALM-HORSTMAR.
CaO	28	29,47		29,54
CO ²	22	23,16	52,92	18,40
5HO	45	47,37	47,08	47,38
Unreinigkeiten	\			3,30
CaO, CO ² + 5Aq	95	100,00	100,00	98,62

[187] c. Saurer. — Kohlensaurer Kalk löst sich in wässriger Kohlensäure auf. Gesättigtes Kalkwasser wird durch Kohlensäure-Gas getrübt; durch mehr fast ganz wieder klar; zum vollständigen Aufklären ist jedoch noch Zusatz von etwas mehr Wasser erforderlich. Zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kalk oder Natron fällt die Kalksalze um so unvollständiger, je mehr Wasser zugegen ist. VAL. ROSE (*N. Gehl.* 3, 548). Die Verbindung röthet Lackmus, bläut dagegen Fernambuk und Malve, und bräunt Curcuma und Rhabarber, selbst bei grossem Ueberschuss von Kohlensäure, MORVEAU; DALTON, PFAFF (*Schw.* 34, 122); sie bläut geröthetes Lackmus, PLEISCHL (*Zeitsch. Phys. v. W.* 5, 57). Frei von überschüssiger Kohlensäure bläut sie Lackmus und Malve, röthet aber nicht Curcuma; bei Ueberschuss von Kohlensäure bläut sie Malve, röthet aber Lackmus. Gm. Sie entwickelt, der Luft dargeboten, oder zum Sieden erhitzt, Kohlensäure, und lässt einfach-kohlensaurer Kalk fallen. Kesselstein, Tropfstein, Sinter.

Calcium und Boron.

Boraxsaurer Kalk. — Borax gibt mit Kalkwasser einen weissen, geschmacklosen, schwer in Wasser löslichen Niederschlag. BERGMANN (*Opusc.* 3, 363). — Borax fällt die nicht zu verdünnte Lösung der Kalksalze. Fügt man in der Wärme zu salzsaurem Kalk Boraxlösung, so löst sich der Niederschlag anfangs immer wieder auf; bei viel Boraxlösung wird er bleibend, und klebt zu einer weichen Masse zusammen. BERZELIUS. — Der Niederschlag schmilzt im Feuer zu einem Glase. Er löst sich schwierig in reinem Wasser, leicht in solchem, welches Salmiak oder Chlorcalcium hält. — Auch 6fach-boraxsaurer Kali fällt die Kalksalze. LAURENT.

Wahrscheinlich ist 1-, 2- und 6-fach-boraxsaurer Kalk zu unterscheiden. Der Niederschlag des salpetersauren Kalks durch Borax ist 2fach-boraxsaurer Kalk, und hat nach TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 50) folgende Zusammensetzung:

	Geglüht.		TÜNNER- MANN.	Lufttrocken.		TÜNNER- MANN.
CaO	28	28,69	30,17	CaO	28	26,27
2BO ³	69,6	71,31	69,83	2BO ³	69,6	65,29
				HO	9	8,44
						12,5
CaO, 2BO ³	97,6	100,00	100,00		106,6	100,00

Auch der Rhodizit scheint boraxsaurer Kalk zu sein. vgl. G. Rose (*Pogg.* 33, 253; 39, 321).

Calcium und Phosphor.

A. Phosphor-Calcium. — Sonst *Phosphorkalk*. — Wird, mit phosphorsauerm Kalk gemengt, erhalten beim Zusammenbringen von Phosphor mit gelinde glühendem Kalk. — Nach DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 363) nehmen 28 Th. (1 At.) glühender [188] Kalk höchstens 16 Th. ($\frac{1}{2}$ At.) Phosphor auf; da jedoch nach H. ROSE eine Beimengung von unverbundenem Kalk kaum zu vermeiden ist, weil die Verbindung bei zu starker Hitze wieder ihren Phosphor verliert, so darf man vielleicht annehmen, dass 8 At. Kalk bei völliger Sättigung mit Phosphor von diesem 6 At. aufnehmen würden. Hieraus würde sich folgende Formel ergeben: $8\text{CaO} + 6\text{P} = 3\text{CaO}, \text{cPO}^5 + 5\text{CaP}$. — Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre 1 Th. trocknen Phosphor, und in ihre Mitte 5 Th. gut gebrannten Kalk in kleinen Stücken, erhitzt den mittleren Theil zum schwachen Glühen, dann den Phosphor zum Kochen. Der Phosphordampf wird vom Kalk unter lebhafter Feuerentwicklung aufgenommen. PEARSON. — v. MONS trägt in einen zum Glühen erhitzten Glaskolben, welcher gepulverten Kalk hält, Phosphor. — Das phosphorreichere Gemeng ist schwarz, aber nicht metallglänzend, das ärmere rothbraun. Das schwarze geht, bei abgehaltener Luft gelinde geglüht, durch Phosphorverlust in das braune über, wenn Wasserstoffgas darüber geleitet wird, schon bei geringerer Hitze. Beide Arten verlieren bei stärkerem Glühen allen Phosphor und lassen reinen Kalk. H. ROSE (*Pogg.* 12, 543). Also reciproke Affinität durch die in der höheren Temperatur gesteigerte Affinität der Wärme zum Phosphor. — Das Gemeng, an der Luft erhitzt, verbrennt zu phosphorsauerm Kalk. Es bewirkt in der Kälte Verpuffung des unterchlorigsauen Gases und wird durch wässrige unterchlorige Säure unter Chlorentwicklung in phosphorsauern Kalk verwandelt. BALARD. — In einem Strom Chlorgas liefert es Fünffach-Chlorphosphor, Chlorcalcium, phosphorsauern Kalk und freien Kalk (der im Gemenge bereits vorhanden war). DUMAS, H. ROSE. — In einem Kolben mit überschüssigem Schwefel erhitzt, bis zum Verdampfen des unverbundenen, lässt es Schwefelcalcium, phosphorsauern Kalk und schwefelsauern Kalk (letzterer ist aus dem beigemengten freien Kalk, neben Schwefelcalcium, erzeugt). H. ROSE. — Mit Wasser zerfällt das Gemenge unter starkem Aufbrausen in leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsauren Kalk und phosphorsauern Kalk. Das im Gemenge neben phosphorsauerm Kalk anzunehmende Einfach-Phosphorcalcium zerfällt wohl auf folgende Weise: $2\text{CaP} + 3\text{HO} = 2\text{CaO}, \text{PO} + \text{PH}^3$. — Auf ähnliche Weise zerfällt das Gemenge langsam an der Luft unter Aushauchen von Phosphorwasserstoffgas. — Mit concentrirter Salzsäure entwickelt

das Gemenge unter Abscheidung von Phosphor schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, bald rein, bald mit 1 bis 5 Proc. Wasserstoffgas gemengt; mit verdünnter Säure gibt es reines Phosphorwasserstoffgas, jedoch langsamer und mit geringerer Wärmeentwicklung. DUMAS. Etwa so: $3\text{CaP} + 3\text{HCl} = 3\text{CaCl} + \text{PH}^3 + 2\text{P}$.

Gepulverter Kalk, bei ungefähr 150° mit Phosphor in einem Kolben zusammengeschüttelt, liefert ein gelbes, an der Luft sich entzündendes, als Feuerzeug dienendes Pulver. Wohl bloß Gemenge von Kalk und Phosphor.

[189] B. *Unterphosphorigsaurer Kalk*. — 1. Man trägt in kochende Kalkmilch unter Ersetzen des Wassers nach und nach Phosphor, und unterhält das Kochen, bis der Phosphor verschwunden ist, und der starke Geruch nach Phosphorwasserstoffgas abgenommen hat, befreit das Filtrat mittelst durchgeleiteter Kohlensäure vom überschüssigen Kalk, zersetzt durch mäßiges Erwärmen den gebildeten sauren kohlen-sauren Kalk und verdunstet entweder im Vacuum über Vitriolöl, oder an der Luft in der Wärme. Auf letztere Weise werden schönere Krystalle erhalten, bei deren Auflösung in Wasser sich jedoch ein, zum Theil aus phosphorsaurem Kalk bestehendes, weißes Pulver ausscheidet. H. ROSE (*Pogg.* 9, 364; 12, 79). — Die Kalkmilch mit dem Phosphor steigt leicht über; doch muss man sie in anhaltendem Kochen erhalten, weil beim Erkalten Luft ins Gefäß tritt und mit dem Phosphorwasserstoffgas explodirt. Die Krystalle werden durch Abdampfen erhalten. WURTZ (*Ann. Pharm.* 43, 322). — 2. Man zersetzt Phosphorcalcium durch kochendes Wasser, digerirt, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure u. s. w. wie bei 1) und erhält die Krystalle durch allmähiges Verdunsten. BACHMANN (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 24).

Farblose rectanguläre Säulen mit schief auf die 2 breiten Seitenflächen gesetzten Endflächen; leicht spaltbar parallel mit den breiten Seitenflächen, welche starken Perlglanz besitzen, während die übrigen Flächen, welche minder glatt sind, Glasglanz zeigen; viel biegsamer als Gyps. H. ROSE. — 2 u. 1gliedriges X-System; schiefe unregelmäßige 6seitige Säulen (*Fig.* 103, ohne m-Fläche); luftbeständig. WURTZ. Von widrig bitterm Geschmack. BACHMANN.

	Krystallisirt.		WURTZ.	BACHMANN.	H. ROSE.
CaO	28	32,79	33,06	31,7	
PO	39,4	46,13	45,94		
2 HO	18	21,08	21,00	20,1	18,76 bis 22,18
CaO, 2HO, PO	85,4	100,00	100,00		

Die von BACHMANN analysirten Krystalle waren etwas über 100° getrocknet; er fand darin zugleich 34,8 Proc. Phosphor und 13,4 Sauerstoff. Die im Vacuum erhaltenen Krystalle gaben H. ROSE 22,18, die durch Abdampfen erhaltenen etwas über 18 Proc. Wasser; er hält einen Theil desselben für Verknüpfungswasser, und nimmt in den Krystallen bloß $1\frac{1}{2}$ At. als wesentliches Wasser an.

Die Krystalle verlieren noch bei 300° kein Wasser. WURTZ. In einer Retorte zum Glühen erhitzt, verknüstern sie, entwickeln Wasser, dann sehr entzündliches Phosphorwasserstoffgas, was nur gegen das Ende, sofern es unter Sublimation von etwas Phosphor theilweise zersetzt wird, schwer entzündlich wird, und lassen 79,97 Proc. röthlichen Rückstand, der neben wenig Phosphoroxyd 2 At. Kalk auf wenig mehr als 1 At. Phosphorsäure hält. H. ROSE. $2(\text{CaO}, \text{PO}, 2\text{HO}) = 2\text{CaO}, \text{PO}^3 + \text{PH}^3 + \text{HO}$. Dass etwas über die Hälfte des Phosphors als Phosphorsäure beim Kalk zurückbleibt, ist nach H. ROSE [190] davon abzuleiten, dass die Luft der Retorte etwas Phosphorsäure bildet. Außerdem scheint auch über 1 At. Wasser zersetzt zu werden; denn nach WURTZ geht nur wenig Wasser über, und dem

entwickelten Phosphorwasserstoffgas ist ungefähr ein gleiches Maafs Wasserstoffgas beigemengt, welches zuletzt fast rein auftritt. — Die Krystalle, durch Salpetersäure oxydirt, lassen 114,68 Proc. geglühten einfach-phosphorsauren Kalk. H. ROSE. Das Salz entzündet sich, mit nicht zu viel rauchender Salpetersäure übergossen; verpufft beim Mengen mit chlor-saurem Kali und Quarzpulver und reducirt augenblicklich das salpeter-saure Silberoxyd. BACHMANN. Es löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, nicht viel reichlicher in heissem, WURTZ, H. ROSE; es löst sich nicht in starkem, sehr wenig in schwachem Weingeist. H. ROSE.

C. Halb-phosphorigsaurer Kalk. — Fällt beim Vermischen von wässrigem phosphorigsauren Ammoniak mit salzsaurem Kalk erst nach einiger Zeit als eine weisse Krystallrinde nieder. H. ROSE. Krystallisirt beim langsamen Abdampfen der wässrigen Lösung. DULONG. — Entwickelt beim Glühen, neben einer Spur Wasser, reines Wasserstoffgas und lässt bräunlich gefärbten halb-phosphorsauren Kalk. H. ROSE (Pogg. 9, 26). — Seine wässrige Lösung zerfällt beim Kochen in ein niederfallendes perglänzendes basisches [drittel?] und in ein gelöst bleibendes, schwierig krystallisirendes saures [einfach?] Salz. DULONG.

Berechnung nach H. ROSE.

2 CaO	56	43,28
PO ³	55,4	42,81
2 HO	18	13,91
2 CaO, PO ³ , 2 HO	129,4	100,00

D. Gewöhnlich phosphorsaurer Kalk. — a. *Drittel.* — *Knochen-erde, thierische Erde.* — Findet sich mit Chlorcalcium oder Fluorcalcium verbunden im Apatit, neben kohlen-saurem Kalk u. s. w. in der Asche der Knochen und vieler anderen thierischen und vegetabilischen Theile. — 1. Man fällt mit Ammoniak ver-mischten salzsauren Kalk durch halb-phosphorsaures Ammoniak. FUCHS. — 2. Man fällt salzsauren Kalk durch überschüssiges halb-phosphor-saures Ammoniak oder Natron. Hierbei wird die überstehende Flüssigkeit sauer durch Bildung von einfach-phosphorsaurem Ammoniak oder Natron. $3(\text{CaO}, \text{HCl}) + 2(2\text{NH}^3\text{PO}^5) = 3\text{CaO}, \text{PO}^5 + 3(\text{NH}^3, \text{HCl}) + \text{NH}^3, \text{PO}^5$. MITSCHER-LICH. — 3. Man löst Beinasche in Salz- oder Salpeter-Säure, entfernt durch Kochen die Kohlensäure und fällt durch Ammoniak. — Der in sehr voluminösen gallertartigen Flocken erscheinende Niederschlag backt, nach dem Auswaschen getrocknet, zu einer weissen amorphen Masse von muschligem Bruche zusammen. Schmilzt nach SAUSSURE erst bei 378° WEDGW. zu einer porcellanartigen Masse.

[191]	Berechnung.		BERZELIUS.	FUCHS.	THILENIUS.
3 CaO	84	54,05	51,68	54,35	57,44
cPO ⁵	71,4	45,95	48,32	45,65	42,56
3 CaO, cPO ⁵	155,4	100,00	100,00	100,00	100,00

BERZELIUS betrachtet dieses Salz als $8\text{CaO}, 3\text{PO}^5$; nur durch Digestion des-selben mit Natronlauge (nicht mit Ammoniak) oder beim Füllen von salzsaurem Kalk mit drittel-phosphorsaurem Natron wird nach ihm drittel-phosphorsaurer Kalk erhalten. — [In einer neueren Untersuchung erhielt BERZELIUS (Ann. Pharm. 53, 286) folgendes Ergebniss: 1. Wenn eine mit Ammoniak über-sättigte Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Chlorcalcium so lange behandelt wird, bis die Hälfte der Phosphorsäure ausgefällt ist, so enthält der entstandene Niederschlag 51,263 Proc. Kalk,

welches der Formel $8\text{CaO}, 3\text{PO}^5$ entspricht. — 2. Setzt man zu dem Filtrat einen Ueberschuss von Chlorcalcium und lässt man den entstandenen Niederschlag vor dem Filtriren 24 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung, so werden in der Verbindung 53,34 Proc. Kalk gefunden, welches nahezu der Formel $3\text{CaO}, \text{PO}^5$ entspricht. — 3. Wenn eine Chlorcalciumlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und eine Menge phosphorsaurer Ammoniak hinzugefügt wird, welche nicht hinreicht, um allen Kalk zu fällen, so besteht der Niederschlag aus $3\text{CaO}, \text{PO}^5$. Dieser Niederschlag ist weniger gallertartig, und ungefähr halb so durchscheinend, als der vorhergehende; nach dem Trocknen und Glühen hat er einen erdigen Bruch, während der des vorhergehenden härter und etwas glänzend ist. — Hieraus schließt BERZELIUS, dass die Zusammensetzung des phosphorsauen Kalks in den Knochen ungewiss bleiben muss, da beim Fällen einer Lösung von Knochenerde in Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak die beiden vorhergehenden Verbindungen von phosphorsauem Kalk, und zwar in verschiedenen Verhältnissen entstehen müssen. W.] Indem FUCHS (*Schw.* 24, 124) 100 Th. isländischen Doppelspath in Salzsäure löste, und durch phosphorsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak fällte, erhielt er 103,04 Th. geglähten phosphorsauen Kalk; dieser enthält also, im Kalkspath 56 Proc. Kalk angenommen: 54,35 (56,4 angenommen 54,74) Proc. Kalk. vgl. auch MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 135).

Das Salz liefert beim gelinden Erhitzen mit Kalium ein Phosphormetall, welches beim Befeuchten mit säurehaltigem Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt. VAUQUELIN u. THENARD (*J. Chim. med.* 1, 17). — Es wird durch Weissglühen mit Kieselerde und Kohle in kieselsauren Kalk, Phosphor und Kohlenoxyd zersetzt. 10 Th. phosphorsaurer Kalk mit 5 Th. Quarz und 5 Th. Thon im Kohlentiegel weissgeglüht, entwickeln 3 Th. Phosphor, also ungefähr $\frac{2}{3}$ desselben, um so mehr, je mehr Kieselerde angewandt wird. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 179). Hierauf gründet sich die Bereitung des Phosphors nach WÖHLER (*I*, 556), so wie sich hieraus wohl die Angabe von SAUSSURE (*N. Gehl.* 5, 722) erklärt, dass phosphorsaurer Kalk beim Weissglühen mit Kohle Phosphor entwickle, wobei die Kieselerde der Kohle und der Retorte ohne Zweifel mitwirkte.

Das Salz wird durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufquellen in schwefelsauren Kalk zersetzt und, je nach der Menge der Schwefelsäure, in eine lösliche Verbindung der Phosphorsäure mit weniger Kalk, oder in freie Phosphorsäure. — 155,4 Th. (1 At.) drittel-phosphorsaurer Kalk liefern mit 98 Th. (2 At.) Vitriolöl schwefelsauren und einfach-phosphorsauren Kalk ($3\text{CaO}, \text{PO}^5 + 2\text{SO}^3 = 2(\text{CaO}, \text{SO}^3) + \text{CaO}, \text{PO}^5$); mit 147 Th. (3 At.) Vitriolöl liefern sie schwefelsauren Kalk und freie Phosphorsäure ($3\text{CaO}, \text{PO}^5 + 3\text{SO}^3 = 3(\text{CaO}, \text{SO}^3) + \text{PO}^5$). In der abgeschiedenen wässrigen Phosphorsäure bleibt jedoch um so mehr Gyps gelöst, je mehr Wasser vorhanden ist; durch starken Zusatz von Wasegeist wird er gefällt. vgl. (*I*, 579—580). Dass bei einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure sämmtlicher Kalk der Phosphorsäure entzogen werden kann, zeigten DÖBEREINER und BERZELIUS. — Salz- und Salpeter-Säure lösen den drittel-phosphorsauen Kalk leicht auf, indem sie ihn durch Entziehung von 2 At. Kalk in einfach-sauren verwandeln. Aus dieser Lösung fällt essigsäures Bleioxyd die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd (bei Gegenwart von Salzsäure neben Chlorblei). Eisessig fällt aus der Lösung des Salzes in Salpetersäure einfach-phosphorsauen Kalk, während salpetersaurer gelöst bleibt. PERROZ (*Chim. molecut.* 346).

Auflösende Kraft der Salz- und Salpeter-Säure bei 17°, bei verschiedener Verdünnung, nach G. BISCHOF (*Schw.* 67, 39). — a. 1 Th. Salzsäure von 1,153 spec. Gew. ist mit den angegebenen Theilen Wasser gemischt; eben so 1 Th. Sal-

petersäure von 1,23 spec. Gew. — b. 1 Th. Kalksalz; wenn es im Ueberschuss angewandt wird, löst sich in den angegebenen Theilen des Gemisches. — c. Also lösen 100 Th. Salzsäure von 1,153 spec. Gew. und 100 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. je nach ihrer Verdünnung die folgenden Mengen des Kalksalzes:

[192] Salzsäure.			Salpetersäure.		
a.	b.	c.	a.	b.	c.
Th. Wasser.	Th. Gemisch.	Th. Kalksalz.	Th. Wasser.	Th. Gemisch.	Th. Kalksalz.
0	3,95	25,32	0	2,72	36,78
1	4,44	45,01	0,827	4,23	43,23
4	8,12	62,31	3,309	10,25	42,05
7	12,35	64,75	5,791	15,45	43,95
10	15,97	68,90	8,273	20,34	45,59
13	19,47	71,91	10	20,82	52,83
16	24,44	69,55	10,756	30,64	56,94
19	28,68	69,72	13	26,48	52,86
			13,236	32,14	44,30
			15,718	36,06	46,37
			40	127,81	37,08

[72,8 (2 At.) trockne Salzsäure sollten 155,4 (1 At.) Kalksalz zersetzen und lösen ($3\text{CaO},\text{PO}_5 + 2\text{HCl} = \text{CaO},\text{PO}_5 + 2(\text{CaO},\text{HCl})$); 100 Th. wässrige Salzsäure von 1,153 spec. Gew. halten 30,9 Th. trockne Salzsäure; $72,8 : 155,4 = 30,9 : 66$; hiernach sollten 100 wässrige Säure von 1,153 spec. Gew. bei jedem Grade der Verdünnung 66 Th. Kalksalz lösen. Hiernit stimmt die Spalte c im Ganzen überein; warum aber bei einer mittleren Verdünnung der Säure mehr, und bei einer zu geringen weniger, als 66 Theile gelöst wurden, dieses bleibt noch zu erklären. Eben so verhält es sich mit der Salpetersäure: 108 Th. (2 At.) trockne Säure sollten 155,4 Kalksalz zersetzen; 100 Th. Säure von 1,23 spec. Gew. halten 31 Th. trockne; $108 : 155,4 = 31 : 44,5$.]

Der phosphorsaure Kalk löst sich ein wenig in wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze. Frischgefalltes Salz löst sich ein wenig in kaltem Salmiak-haltenden Wasser, WÖHLER (*Pogg.* 4, 166); so wie in Wasser, welches salpeter- oder bernstein-saures Ammoniak hält, WITTSTEIN. Aber auch das trockne Salz löst sich bei längerem Kochen mit der Lösung des salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniaks, HÜNEFELD (*Arch. f. d. med. Erfahr.* 1826, 520), WITTSTEIN; hierbei entwickelt sich ohne Zweifel Ammoniak: $3\text{CaO},\text{PO}_5 + 2(\text{NH}_3,\text{HCl}) = \text{CaO},\text{PO}_5 + 2(\text{CaO},\text{HCl}) + 2\text{NH}_3$. DELKESKAMP (*Crell. Ann.* 1798, 2, 226) fand, dass phosphorsaurer Kalk bei mehrstündigem Kochen mit schwefelsaurem Ammoniak in schwefelsauren Kalk verwandelt werde, während Phosphorsäure in die Flüssigkeit übergehe, wie dieses MORVAU (*J. polytechn. Cah.* 3, 434) bestätigte. [Dieses ist jedoch keine Zersetzung durch doppelte Affinität, sondern unter Entweichen von Ammoniak entsteht schwefelsaurer und sich lösender einfach-phosphorsaurer Kalk.] — Auch in Kochsalz haltendem Wasser löst sich der phosphorsaure Kalk ein wenig. THOMSON (*Ann. Phil.* 17, 12). — Im frischgefallten Zustande ist es auch sehr wenig in reinem Wasser löslich, so dass dieses salpetersaures Bleioxyd trübt. R. PHILIPS (*Ann. Phil.* 22, 188). — Reichlicher löst es sich in Wasser, welches Stärkmehl oder Thierleim hält. VAUQUELIN (*J. Phys.* 85, 126).

b. Halb. — 1. Fällt, jedoch ein wenig mit a verunreinigt, beim Eintröpfeln von gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron in überschüssigen salzsauren Kalk in sehr kleinen undurchsichtigen Nadeln nieder. BERZELIUS. — Bei Ueberschuss des halb-phosphorsauren Natrons tritt der Niederschlag Phosphorsäure an dasselbe ab, einfach-phosphorsaures Natron bildend, und geht in Salz a über. BERTHOLLET (*Statique Chim.* 1, 117), BERZELIUS. — [Man fällt eine Lösung von Chlorcalcium mit einem kleinen Ueberschuss von gewöhnlich phosphorsaurem Natron und theilt die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile; zu dem einen setzt man genau so viel Salz- oder Salpeter-Säure, dass der Niederschlag ohne Hülfe von Wärme wieder aufgelöst wird, und fügt diesem die andere

Hälfte hinzu. Lässt man das Ganze 48 Stunden lang stehen, so wird der amorphe Niederschlag von phosphorsaurem Kalk bald schwer und krystallinisch, und verwandelt sich allmählig in zarte weisse Schuppen, welche unter dem Mikroskop als dünne, vierseitige, tafelförmige, rhombische Prismen erscheinen, an denen meistens die scharfen Prismenkanten abgestumpft sind, so dass sie ungleich winklige sechseckige Tafeln zu bilden scheinen. — Diese entstandene Verbindung wird von kochendem Wasser zersetzt, lockert sich auf, wird undurchsichtig und undeutlich krystallisch, die darüberstehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. — Die Formel des Salzes ist $\text{CaO}, \text{HO}, \text{PO}^5 + \text{HO}$. BORDECKER (*Ann. Pharm.* 69, 206). W.] Selbst aus einer concentrirten Lösung des salzsauren Kalks treibt das frischgefällte [193] Salz beim Erwärmen Salzsäure aus, unter Aufnahme des Kalks. BERZELIUS. — Das Salz löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in wässrigen Säuren, selbst in wässriger Kohlensäure. In dieser Form findet es sich in einigen Mineralwassern. BERZELIUS.

		Geglüht.	BERZELIUS.	
2 CaO		56	43,96	45,81
PO ⁵		71,4	56,04	54,19
2CaO, PO ⁵		127,4	100,00	100,00
		Krystallisirt.	BERZELIUS [BORDECKERS Salz.	
2CaO	56,0	34,27	35,42	32,56
PO ⁵	71,4	43,70	41,90	41,22
4HO	36,0	22,03	22,68	26,22
2CaO, PO ⁵ , 4 HO		163,4	100,00	100,00 L.]

c. *Dreiviertel*. — $4\text{CaO}, 3\text{PO}^5$. — Man sättigt wässrige Phosphorsäure mit Salz a, mischt die Lösung mit Weingeist, wäscht den erzeugten weissen Niederschlag mit Weingeist und trocknet ihn. — Weisses Pulver, von saurem Geschmack, Lackmus röthend. Zerfällt mit Wasser in niederfallendes Salz b und sich lösendes saures [einfach-saures?] Salz. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 167). — Uebergiebt man frischgefälltes Salz a mit so eben geglühtem, dann in Wasser gelöstem Phosphorsäurehydrat, so verwandelt es sich allmählig in eine zähe, fadenziehende, an den Zähnen klebende, saure, nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende, leicht zerreibliche Masse von derselben Zusammensetzung, wie c, und durch Wasser auf gleiche Weise zersetzbar, jedoch neben gewöhnlicher Phosphorsäure auch Metaphosphorsäure haltend. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 277). GRAHAM hält diese Verbindung für metaphosphorsauren Kalk.

Löst man 1 Th. geschmolzenes Metaphosphorsäurehydrat in 3 Th. Wasser, sättigt diese Flüssigkeit heiss mit Salz a, und dampft ab, so erhält man blättrige saure Krystalle, leicht in gleichviel kaltem Wasser löslich, durch Weingeist und durch Ammoniak, welches 50 Proc. Salz a fällt, zersetzbar, beim Erhitzen schmelzend, unter Aufblähen 22 Proc. Wasser verlierend und sich in eine harte, geschmacklose, in Wasser und kalter Salpetersäure unlösliche Masse [metaphosphorsauren Kalk] verwandelnd. Hiernach halten die Krystalle 27 Proc. Kalk, 51 Säure, 22 Wasser [ungefähr $4\text{CaO}, 3\text{PO}^5 + 9\text{Aq}$]. FUNKE (*N. Tr.* 8, 2, 17).

d. *Einfach*. — Man dampft die Lösung des Salzes a oder b in Phosphor-, Salz- oder Salpeter-Säure zum Krystallisiren ab. — Kleine Krystallschuppen, von saurem Geschmack, an der Luft feucht und zähe werdend. Schmilzt beim Glühen unter Wasserverlust zu einem durchscheinenden, in Wasser unlöslichen Glase [von metaphosphorsaurem Kalk], welches bei der Destillation mit Kohle einen Theil des Phosphors [wohl $\frac{2}{3}$] übergehen lässt. Hierauf beruht die gewöhnliche Darstellung des Phosphors (I, 555, unten). BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 276).

e. *Uebersaurer*. — Digerirt man 155,4 Th. Salz a oder Beinasche mit Wasser und mit mehr als 98, aber weniger als 147 Th. Vitriolöl,

so enthält die vom erzeugten Gyps abfiltrirte Flüssigkeit freie Phosphorsäure und einfach-phosphorsauren Kalk nach veränderlichen Verhältnissen. Abgedampft und bis zum gelinden Glühen erhitzt, lässt sie ein wasserhelles hartes, leicht schmelzbares, sehr saures Glas, das *Phosphorglas*. Wohl als Gemisch von einfach-metaphosphorsaurem Kalk und Metaphosphorsäurehydrat zu [194] betrachten, welches letztere bei stärkerem Glühen zum Theil verdunstet.

[E. *Pyrophosphorsaurer Kalk*. Chlorcalcium gibt mit pyrophosphorsaurem Natron einen amorphen weissen Niederschlag (a). Löst man diesen in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser und erwärmt die Lösung, so scheidet sich, jenachdem die schweflige Säure entweicht, das Kalkpyrophosphat in krystallinischen Krusten (b) auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, die sich, wenn sie schwerer werden, zu Boden setzen. — Etwas in Wasser löslich, unlöslich in Essigsäure und phosphorsaurem Natron. Die Krystalle enthalten 3 At. Wasser. Kalkwasser wird ebenfalls durch Pyrophosphorsäure gefällt (c). Der Niederschlag ist in einem grossen Ueberschuss der Säure löslich.

	Berechnung		SCHWARZENBERG.		
			a.	b.	c.
2CaO	56,0	43,96	43,77	44,68	43,59
bPO ⁵	71,4	56,04	56,23	55,32	56,41
2CaO, bPO ⁵	127,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Salz wurde vor der Analyse gegläht. SCHWARZENBERG. (*Ann. Pharm.* 65, 2). W.]

F. *Metaphosphorsaurer Kalk*. — Hexametaphosphorsaurer. Der wasserfreie wird durch Glühen des gewöhnlichen einfach-phosphorsauren Kalks als ein trübes unlösliches Glas erhalten. — Aus wässrigem salzsauren Kalk fällt metaphosphorsaures Natron gewässerten metaphosphorsauren Kalk als eine durchsichtige halbflüssige, pechartige Masse. GRAHAM (*Pogg.* 32, 70). — Eine Auflösung von Kalk in überschüssiger wässriger Metaphosphorsäure trübt sich nicht sogleich beim Uebersättigen mit Ammoniak; erst in einigen Tagen, im Verhältniss als die Metaphosphorsäure zu gewöhnlicher wird, setzt das Gemisch einen gallertartigen Niederschlag ab. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 262).

[*Dimetaphosphorsaurer*. — Bildet sich beim Mischen des Natronsalzes mit überschüssigem Chlorcalcium als krystallinischer Niederschlag. — Unlöslich in Wasser. Von concentrirter Salz- oder Salpeter-Säure nicht merklich angegriffen. Enthält 4 At. Wasser, welche bei 150° nicht vollständig entweichen. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 255). L.]

Calcium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelcalcium*. — 1. Man leitet über, in einer Porcellanröhre glühenden, Kalk Hydrothiongas, wodurch Wasser und Schwefelcalcium gebildet wird. BERZELIUS (*Schw.* 34, 12). — 2. Man glüht trocknen schwefelsauren Kalk heftig in einem Kohlentiegel, oder mit $\frac{1}{3}$ Kohle gemengt. 100 Th. geglähter Gyps liefern, im Kohlentiegel weils gegläht, 51,52 Th. Schwefelcalcium. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 233; 24, 275). — 3. Man glüht reinen oder kohleisuren Kalk mit $\frac{1}{2}$ Schwefel im verschlossenen Tiegel. Der so erhaltene *Schwefelkalk*, *Kalkschwefelleber*, *Hepar sulphuris calcareum*, ist ein Gemenge von 3 At. Einfach-Schwefelcalcium und 1 At. schwefelsaurem Kalk. $4\text{CaO} + 4\text{S} = 3\text{CaS} + \text{CaO}, \text{SO}^3$. Vgl. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 36); OSANN (*Kastn. Arch.* 5, 96). — Hierher gehört auch CANTON'S *Phosphor* (I, 180).

Das Schwefelcalcium ist weiß ins Röthliche oder Gelbliche, undurchsichtig, zerreiblich, in der Weißglühhitze nicht schmelzbar, geruchlos und von hepatischem Geschmack. — Lässt sich durch Rösten fast nicht verändern. BERTHIER. Zerfällt, mit oft erneuten, großen Mengen von Wasser gekocht, langsam in eine Lösung von Hydrothion-Schwefelcalcium (Zweifach-Hydrothion-Kalk) und in zurückbleibendes Kalkhydrat, dem noch etwas Schwefelcalcium beigemischt bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 55, 433).

Berechnung.

Ca	20	55,55 . .
S	16	44,44 . .
CaS	36	100,00

Gewässertes Einfach-Schwefelcalcium oder *Einfach-Hydrothion-Kalk* scheint nach H. ROSE nicht zu existiren.

B. *Wässriges Hydrothion-Schwefelcalcium* oder *Zweifach-Hydrothion-Kalk*. — 1. Man leitet durch Wasser, in welchem Kalkhydrat oder Schwefelcalcium vertheilt ist, so [195] lange Hydrothiongas, als es absorbiert wird. Bloß bei einer größeren Wassermenge löst sich alles Kalkhydrat oder Schwefelcalcium zu dieser Verbindung auf; bei zu wenig Wasser bleibt Schwefelcalcium ungelöst. Leitet man daher Hydrothiongas noch so lange durch Kalkhydrat, so erhält man bloß Schwefelcalcium nebst wenig Zweifach-Hydrothion-Kalk, welcher sich in dem Wasser löst, welches aus dem Kalkhydrat frei wird. Daher gibt auch salzsaurer Kalk, mit Zweifach-Hydrothion-Kali in concentrirten Lösungen gemischt, unter reichlicher Hydrothionentwicklung einen schleimigen Niederschlag, während die verdünnten Lösungen keine Fällung zeigen, weil hier eine Lösung von Zweifach-Hydrothion-Kalk entsteht. BERZELIUS. Feuchtes Kalkhydrat für sich absorbiert daher lange nicht so gut das Hydrothiongas, als mit schwefelsaurem Natron gemengtes, weil dann schwefelsaurer Kalk und Zweifach-Hydrothion-Natron entsteht, welches auch bei wenig Wasser bestehen kann. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 519). — 2. Man kocht das Schwefelcalcium wiederholt mit Wasser aus und filtrirt. — Die farblose Lösung schmeckt scharf, bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt gelinde ätzend.

Die Lösung, im Vacuum oder in Wasserstoffgas verdunstet, entwickelt Hydrothiongas, setzt Nadeln ab, und bläht sich, der Trockne nahe, unter starker Hydrothionentwicklung auf, Schwefelcalcium lassend. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 442). — Die Lösung, in einer lufthaltigen Retorte eingekocht, lässt mit dem Wasserdampf viel Hydrothiongas entweichen, setzt bei weiterer Concentration schwefligsauren Kalk als weißes Pulver ab, und liefert dann bei weiterem Abdampfen und Erkalten die pomeranzengelben Nadeln der Verbindung D, während die Mutterlauge noch Zweifach-Hydrothion-Kalk hält. Der durch den Luftzutritt erzeugte unterschwefligsaure Kalk tritt nämlich, unter Umwandlung in schwefligsauren, Schwefel an einen Theil des Schwefelcalciums ab, und das so gebildete Fünffach-Schwefelcalcium bildet mit Kalk, der sein Hydrothion verloren hat, die gelben Nadeln. H. ROSE.

C. *Fünffach-Schwefelcalcium* und *hydrothioniger Kalk*. — Einfach-Schwefelcalcium, mit Schwefel geglüht, nimmt keinen auf. BERZELIUS. — Man kocht 1 Th. in Wasser vertheiltes Einfach-Schwefelcalcium oder Kalkhydrat längere Zeit mit Schwefel, und filtrirt. — Bei Anwendung von Kalkhydrat hält die Lösung zugleich unterschwefligsauren Kalk (1, 638, 4); bei Anwendung von überschüssigem Kalk entsteht zugleich die folgende Verbindung D, die dann beim Erkalten anschleift. Das rothbraune, oder bei

größerer Verdünnung rothgelbe Filtrat, im Vacuum verdunstet, liefert eine amorphe gelbe Masse, welche beim Erhitzen unter Verlust von Schwefel in Einfach-Schwefelcalcium übergeht, und welche in Wasser und Weingeist löslich ist. BERZELIUS. Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällen aus der wässrigen Lösung kohlensauren Kalk, und bilden hydrothioniges Ammoniak, Kali oder Natron. Das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Luft, Säuren u. s. w.: (1, 670)

D. *Gewässertes Fünffach-Schwefelcalcium-Kalk*, oder *sechstel hydrothioniger Kalk*. — Entsteht 1. beim Kochen [196] von Schwefel mit überschüssigem Kalk und Wasser ($13 \text{ CaO} + 12 \text{ S} = 2(5 \text{ CaO}, \text{CaS}^5) + \text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^2$; oder: $13 \text{ CaO} + 12 \text{ S} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2(6 \text{ CaO}, \text{HS}^5) + \text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^2$); — 2. beim Einkochen des wässrigen Zweifach-Hydrothion-Kalks an der Luft, wobei Sauerstoff hinzutritt und Hydrothion entweicht ($6(\text{CaS}, \text{HS}) + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ O} = 5 \text{ CaO}, \text{CaS}^5 + 7 \text{ HS}$; oder: $6(\text{CaO}, 2 \text{ HS}) + 4 \text{ O} = 6 \text{ CaO}, \text{HS}^5 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 7 \text{ HS}$). — Man kocht Wasser mit 2 Th. Kalk und 1 Th. Schwefel längere Zeit, lässt das Filtrat in verschlossenen Gefäßen erkalten, wäscht die angeschossenen Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet sie im Vacuum über Vitriolöl. HERSCHEL (*Ann. Chm. Phys.* 14, 353).

Pomeranzengelbe, durchscheinende, unregelmäßig 6seitige Säulen, mit 3 Flächen unregelmäßig zugespitzt, oder mit 2 Flächen zugespitzt. BUCHOLZ u. BRANDES (*Schw.* 22, 43). 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugespitzt, von ätzend bitterm, hepatischen Geschmack. HERSCHEL. Von gelbem Pulver und alkalischer Reaction. BUCHNER (*Schw.* 16, 397). — Die gut getrockneten Krystalle halten sich an der Luft, HERSCHEL; die feuchten entfärben sich unter Bildung von unterschwefligsaurem Kalk, BUCHNER. Bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickeln sie ohne Aenderung ihrer Form Wasser und Schwefel und lassen einen weissen Rückstand, welcher mit Salzsäure unter Fällung von Schwefel Hydrothion entwickelt, und auch schwefelsauren Kalk hält. H. ROSE (*Pogg.* 55, 433). Salzsäure zersetzt die Krystalle in Hydrothiongas, Schwefel und salzsauren Kalk. BUCHNER, BUCHOLZ, BRANDES, HERSCHEL, ROSE. — Sie entwickeln mit neutralem salzsauren Manganoxydul kein Hydrothiongas. H. ROSE. Nach und nach mit sehr viel Wasser behandelt, lassen sie einen Rückstand von Kalkhydrat, während sich vorzugsweise Fünffach-Schwefelcalcium löst, H. ROSE; auch bei ihrer Behandlung mit kochendem Wasser setzen sie Kalkhydrat ab, während sie sich in 400 Th. kaltem Wasser völlig lösen, BUCHNER. Nicht in Weingeist löslich (nach GAY-LUSSAC löslich).

Krystallisirt.		Oder:		H. ROSE.	
5 CaO	140	33,33	6 Ca	120	28,57
CaS ⁵	100	23,81	5 O	40	9,52
20 H ₂ O	180	42,86	5 S	80	19,05
			20 H ₂ O	180	42,86
5 CaO, CaS ⁵ + 20 Aq	420	100,00		420	100,00

Oder:		BUCHOLZ u. HERSCHEL.		BRANDES.	
6 CaO	168	40,00	42,9	42,5	
5 S	80	19,05	26,0	21,1	
H	1	0,24	0,6	0,4	
19 H ₂ O	171	40,71	30,5	34,2	
6 CaO, HS ⁵ + 19 Aq	420	100,00	100,0	98,2	

E. Unterschwefligsaurer Kalk. — Man kocht Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser, und leitet durch das, hydrothionigen [197] und unterschwefligsauren Kalk haltende Filtrat schweflige Säure bis eben zur Entfärbung, HERSCHEL, oder setzt es der Luft bis zur Entfärbung aus, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 85, 200). Die filtrirte Flüssigkeit wird bei einer, nicht über 60° betragenden, Wärme abgedampft und erkältet. — Wasserhelle, große 6seitige Säulen. HERSCHEL. Die Krystalle gehören dem von MITSCHERLICH unterschiedenen Systeme an (I, 15, γ). *Fig.* 120; $a : u = 94^\circ 9'$; $a : u^1 = 107^\circ 17'$; $a : t = 107^\circ 2'$; $a : m = 98^\circ 21'$; $a : a = 115^\circ 31'$; $a : e = 124^\circ 32\frac{1}{3}'$; $u : u^1 = 78^\circ 10'$; $t : m = 90^\circ$; u. s. f. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 427). — Die Krystalle verwittern im Vacuum über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft erst über 40°. HERSCHEL. Sie verlieren, bei abgehaltener Luft erhitzt, Wasser und Schwefel, und lassen ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem, vielleicht auch schwefligsaurem, Kalk. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 302). — Beim Erhitzen seiner concentrirten Lösung über 60° zerfällt das Salz in schwefligsauren Kalk und Schwefel. Aus der wässrigen Lösung fällt kohlen-saures Kali einen Theil des kohlen-sauren Kalks als eine klebrige Masse; der andere scheidet sich erst beim Erhitzen des Filtrats ab, oder bei Zusatz von Kalkwasser, jedoch in den gewöhnlichen Flocken, die bald körnig werden. — 1 Th. Salz löst sich in 1 Th. Wasser von 3°. HERSCHEL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 355; ferner *Pogg.* 25, 628).

Krystallsirt, nach HERSCHEL.

CaO	28	21,54
S ² O ³	48	36,92
6 HO	54	41,54
CaO, S ² O ³ + 6 Aq	130	100,00

F. Schwefligsaurer Kalk. — a. *Einfach.* — Bei gewöhnlicher Temperatur absorbt gebrannter Kalk nicht das schwefligsaure Gas, aber wohl Kalkhydrat. — Fällt beim Vermischen der schwefligen Säure mit Kalkwasser, oder des schwefligsauren Kali's mit salzsaurem Kalk als ein weißes Pulver nieder; krystallisirt aus der Auflösung in überschüssiger Säure in 6seitigen, mit 6 Flächen zugespitzten Säulen; schmeckt schwach schweflig. — Enthält nach FOURCROY u. VAUQUELIN 47 Kalk, 48 schweflige Säure und 5 Wasser. — Zerfällt, bei abgehaltener Luft geglüht, in ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Schwefelcalcium. Verwittert an der Luft zu schwefelsaurem Kalk. — Löst sich in 800 Th. kaltem Wasser auf.

b. *Saurer.* — Durch Auflösung des einfach-sauren in wässriger schweflicher Säure, oder, nach LIEBIG (*Ann. Pharm.* 17, 72), durch Sättigung der wässrigen schwefligen Säure mit kohlen-saurem Kalk.

G. Unterschwefelsaurer Kalk. — Durch Fällen des Mangansalzes mit Kalkmilch. — Kommt in Krystallform und Winkeln mit dem Strontiansalze überein, ist luftbeständig, [198] lässt beim Glühen 50,25 Proc. schwefelsauren Kalk, und löst sich in 2,46 Th. Wasser von 19°, in 0,8 kochendem, nicht in Weingeist. HEEREN.

Krystallsirt, nach HEEREN.

CaO	28	20,59
S ² O ⁵	72	52,94
4 HO	36	26,47
CaO, S ² O ⁵ + 4 Aq	136	100,00

H. Schwefelsaurer Kalk. — Findet sich in der Natur wasserfrei als *Anhydrit*. — Gebrannter Kalk nimmt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei einer der Glühhitze nahen Temperatur auf. H. ROSK (*Pogg.* 38, 117). Gebrannter Kalk, in grössern Mengen mit Vitriolöl übergossen, kommt zum vollständigen Glühen. KASTNER (*Kästn. Arch.* 16, 229). Gebrannter Kalk, mit Vitriolöl oder verdünnter Schwefelsäure betröpfelt, zeigt im Dunkeln Licht. HEINRICH. Kalter oder mäßig erwärmter Kalkspath, Kalkstein oder Kreide wird in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt; auch nicht in den Dämpfen des Vitriolöls, nur dass sich hier eine dünne, nicht zunehmende Schicht von schwefelsaurem Kalk erzeugt. MARX (*N. Br. Arch.* 15, 103). — Wird in wasserfreier Gestalt dargestellt durch Glühen des Gypses. *Gebrannter Gyps*. — X-System des Anhydrits 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 70 nebst m-Fläche zwischen u^1 und u . $p:u^1$ oder $u=90^\circ$; $t:m=90^\circ$; $u^1:u=100^\circ 8'$; $u^1:t=129^\circ 56'$; $u:m=140^\circ 4'$. Spaltbar nach p , t und m . HAUY. — Der geglühte Gyps erscheint als ein weißes Pulver. Spec. Gew. des Anhydrits bei 4° im Vacuum 2,96 ROYER und DUMAS, des künstlichen Salzes 2,9271 KARSTEN. — Schmilzt bei starker Rothglühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen krystallischen Masse. — Wird durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohlenoxydgas, LEPLAY u. LAURENT, zu Schwefelcalcium reducirt. Wird nicht zersetzt durch Schmelzen mit Kochsalz. THOMSDORFF. Die Zersetzung der wässrigen Lösung durch organische Stoffe (I, 636).

Krystallisirt.	THOMSON,					KIRWAN,			
	RICHTER.	BUCH-OLZ.	CHENE-VIX.	KLAP-ROTH.	BERZ-ILUS.	BERG-MANN.	WEN-ZEL.		
CaO	28	41,18	44,33	43,4	43	42,43	42	41	40,2
SO ³	40	58,82	55,67	56,6	57	57,57	58	59	59,8
CaO,SO ³	68	100,00	100,00	100,0	100	100,00	100	100	100,0

Verbindungen mit Wasser:

α . Halb-gewässerter schwefelsaurer Kalk. — Setzt sich in einem Dampfkeßel, der unter einem Druck von 2 Atmosphären arbeitete, aus dem Wasser als eine graue körnige Masse ab, von 2,757 spec. Gew., unter dem Mikroskop kleine durchsichtige Säulen zeigend, durch kohlige Materie gefärbt. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 13, 325; auch *J. pr. Chem.* 16, 100).

	Berechnung.	JOHNSTON.	
2(CaO,SO ³)	136	93,79	93,272
HO	9	6,21	6,435
Kohlige Materie			0,293
2(CaO,SO ³) + Aq	145	100,00	100,000

[199] **β . Zweifach-gewässerter schwefelsaurer Kalk.** — Findet sich als *Gyps*, *Marienglas*, *Frauenels*, *Alabaster*, *Lapis specularis* u. s. w. — Schwach gebrannter Gyps bildet mit Wasser anfangs einen Teig, der aber bald unter Wärmeentwicklung erhärtet, indem das Wasser in den festen Zustand des Krystallwassers übergeht; der zu stark gebrannte Gyps und der natürliche Anhydrit verbinden sich höchst langsam mit dem Wasser. Je härter der Gyps vor dem Brennen war, desto fester erhärtet er nach dem Brennen mit Wasser. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 40, 436). Künstlicher Gyps erhärtet nach dem Brennen nicht so gut mit Wasser, wie natürlicher, außer wenn man ersteren im feuchten Zustande stark zusammenpresst, trocknet und glüht. PAYEN. X-System des Gypses 2 u. 1gliedrig, WEISS; *Fig.* 114 und viele andere Gestalten; $\alpha:a=36^\circ 7'$; $\alpha:m=108^\circ 3\frac{1}{3}'$; $u:u^1=69^\circ 23\frac{1}{2}'$; $u:m=124^\circ 41\frac{1}{3}'$; Kante zwischen α und $\alpha:t=113^\circ 8'$. Sehr

leicht spaltbar nach m, minder leicht nach t und i (Abstumpfung der Kante zwischen a und a'). HAUY. Aus einer wässrigen Lösung schießt der gewässerte schwefelsaure Kalk in Nadeln an. Spec. Gewicht bei 0° im Vacuum 2,322, ROYER u. DUMAS. Die Lösung des Marienglases in kochendem Wasser und das bis zum Aufblättern erhitze Marienglas bläut geröthetes Lackmus. LAUGIER (*J. Chim. med.* 6, 325), BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 252).

	Krystallsirt.		BUCHOLZ, GIESK.	KLAPROTH.	BERTHIER.	BERG- MAN.
CaO	28	32,56	33	33,0	32,8	32
SO ³	40	46,51	46	45,5	45,2	46
2 HO	18	20,93	21	21,5	22,0	22
CaO, SO ³ + 2 Aq	86	100,00	100	100,0	100,0	100

Der Gyps verliert weit unter dem Glühpunct sein Wasser, blättert sich auseinander und zerfällt zu einem weissen Pulver. Bei 100° im Vacuum über Vitriolöl verliert er die Hälfte seines Wassers; der Rückstand, 12,83 Proc. Wasser haltend, erhärtet nicht mit Wasser. — An der Luft fängt er erst etwas über 100° an, Wasser zu verlieren, welches noch unter 132° völlig entweicht. Der bei 132° (unter 126°, MITSCHERLICH) entwässerte Gyps erhärtet mit Wasser; der bei 204° (über 160°, MITSCHERLICH) entwässerte ist todtegebrannt, und erhärtet so wenig mit Wasser, wie Anhydrit. GRAHAM (*Phil. Mag.* J. 6, 422). — Auch das Pulver des ungebrannten Gypses erhärtet, wenn man es, statt mit Wasser, mit der wässrigen Lösung des Kali's und verschiedener Kalisalze mengt, vielleicht, sofern sich gewässerte Doppelsalze bilden. Auf diese Art wirkt die Lösung von Kali, einfach-kohlensaurem Kali, zweifach-kohlensaurem Kali (welches dabei lebhaftes Aufbrausen zeigt), einfach- und zweifach-schwefelsaurem Kali, kieselensaurem Kali und weinsaurem Natron-Kali. Ohne Wirkung sind chlor- und salpeter-saures Kali und sämmtliche Natronsalze. Die Erhärtung erfolgt schneller, als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; bei weinsaurem Natron-Kali augenblicklich. Die erhärtete Masse gleicht im Aussehen und Härte dem auf gewöhnliche Weise erhärteten Gyps. Eine solche erhärtete Masse gepulvert und mit frischer Lösung eines Kalisalzes gemengt, erhärtet von Neuem. EMMET (*N. Edinb. Phil. J.* 15, 69; *Ausz. J. Pharm.* 19, 685).

Der Gyps löst sich nach BUCHOLZ in 460 Th. kaltem und [200] eben soviel heissem Wasser auf; nach GIESE in 380 Th. kaltem, in 388 kochendem. Die Auflösung hat einen schwachen, faden Geschmack. Die Löslichkeit des Gypses in Wasser wird vermehrt durch Gegenwart von Salmiak (ohne dass dabei eine Zersetzung durch doppelte Affinität erfolgt), A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 1, 196), — schwefelsaurem Natron, O. HENRY (*J. Pharm.* 12, 31), — Kochsalz (verdünnte Schwefelsäure fällt nicht diese Lösung), TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 234), WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 316), — und bernsteinsaurem Ammoniak, WITTSTEIN (*Repert.* 57, 18).

1. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium und Hydrothiocarbon-Kalk.* — Durch Digestion von Schwefelcalcium mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 30° in einer verschlossenen Flasche erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche, im luftleeren Raume abgedampft, eine erst gelbbraune, krystallische, dann, bei völligem Austrocknen, eine blässcitrongelbe Masse liefert, welche an der Luft durch Anziehen von Wasser wieder braungelb wird. Dieselbe löst sich leicht in Wasser und Weingeist; doch lässt Wasser ein rothgelbes *basisches Salz*, welches schwach pfefferartig, nicht hepatisch schmeckt, und sich immer bildet, wenn man bei der Bereitung keinen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff angewendet hat. Die wässrige Lösung des

neutralen Salzes zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. BERZELIUS.

Calcium und Selen.

A. *Einfach-Selencalcium*. — 1. Man fällt wässriges Chlorcalcium durch wässriges Einfach-Selenkalium. — Fleischrother Niederschlag. — 2. Man erhitzt Selen mit Kalk bis zum Glühen. Es bleibt hier ein hellrothbraunes, nach dem Pulvern fleischrothes Gemenge von Selencalcium und selenigsaurem Kalk, geschmack- und geruch-los, nicht in Wasser löslich. — 3. Wässriger 2fach-Hydroselenkalk, in einem lose verstopften Glase aufbewahrt, setzt [Einfach?] Selencalcium in dunkelbraunen undurchsichtigen, geraden 4seitigen Säulen ab. BERZELIUS. (*Schw.* 23, 443).

B. *Wässriges Hydroselen-Selencalcium* oder *Zweifach-Hydroselenkalk*. — Man sättigt bei abgehaltener Luft Kalkwasser mit Hydroselengas. Die im Kalkwasser absorbiert enthaltene Luft veranlasst Trübung und rothen Niederschlag. — Die über demselben stehende wasserhelle Flüssigkeit färbt sich an der Luft von oben nach unten ohne Trübung immer dunkler roth, setzt dann eine Haut und Krystalle von Selencalcium ab, und geht wieder in eine farblose Flüssigkeit über, die noch etwas Kalk gelöst enthält. BERZELIUS. (*Schw.* 23, 465).

C. *Mehrfach-Selencalcium*. — Bildet sich, mit selenigsaurem Kalk gemengt, beim Erhitzen von Kalk mit Selen [201] nicht ganz bis zum Glühen. — Braunschwarze, zusammengesinterte Masse, von rothbraunem Pulver, geruch- und geschmack-los, nicht in Wasser löslich. Sie wird durch Glühen, unter Verlust von Selen, zu A, 3, und zerfällt mit Säuren, ohne Entwicklung von Hydroselen, weil sich dieses mit der zugleich ausgeschiedenen selenigen Säure zersetzt, in sich lösenden Kalk und in rothe, aufgequollene Flocken von Selen. BERZELIUS.

D. *Selenigsaure Kalk*. — a. *Einfach*. — Fällt allmählig nieder beim Anflösen des kohlensauren Kalkes in wässriger seleniger Säure. — Zart anzuführendes, krystallisches Pulver; schmilzt in der Rothglühhitze, wobei das Glasgefäß stark angegriffen und auffallend blasig wird. Wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

b. *Zweifach*. — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure; krystallisirt in sehr kleinen, luftbeständigen Säulen, welche sowohl in der Hitze, als auch in Berührung mit Ammoniak die Hälfte ihrer Säure verlieren. BERZELIUS (*Schw.* 23, 454).

Calcium und Iod.

A. *Einfach Iodcalcium*. — Die Lösung des Kalks in wässrigem Hydriod wird bei abgehaltener Luft zur Trockne abgedampft und erhitzt. — Weiß, schmeckt wie Chlorcalcium, schmilzt unter der Rothglühhitze, und zersetzt sich dann, wenn Luft hinzutritt, in Kalk und Ioddampf. — Löst sich leicht in Wasser und zerfließt an der Luft. GAY-LUSSAC (*Gab.* 49, 237). — Durch Abdampfen und Erkalten der Lösung lassen sich lange Nadeln von gewässertem Iodcalcium oder Hydriod-Kalk erhalten. Die Auflösung ist farblos, und bedeckt sich beim

Abdampfen an der Luft mit einer Haut von kohlensaurem Kalk. **BERTHEMOT** (*J. Pharm.* 13, 416).

B. Gewässertes Mehrfach-Iodcalcium oder hydriodiger Kalk. — Eine concentrirte wässrige Lösung des Iodcalciums löst Iod reichlich auf, und bildet, damit gesättigt, eine schwarze Flüssigkeit, welche, in der Evaporationsglocke neben Kalihydrat oder kohlensaurem Kali verdunstet, große, schwarzgraue, fast metallglänzende Krystalle liefert. — Aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung fällt Kalkhydrat eine schwarze pulverige basische Verbindung, welche bei Zusatz von mehr Wasser unter Ausscheidung von Iod zersetzt wird. **BERZELIUS**.

C. Iodkalk? — a. Leitet man Ioddampf über, in einer Porcellanröhre glühenden Kalk, so verbindet sich das Iod mit ihm, ohne Sauerstoffgas auszutreiben. Die Auflösung dieses Körpers in Wasser reagirt sehr alkalisch. **GAY-LUSSAC**. Bei starker Hitze entwickelt sich das Iod. **GROUVELLE**.

[202] b. Kalkhydrat, mit überschüssigem Iod zusammengebracht, und im Vacuum neben Kalilauge so lange auf 30° erwärmt, bis das überschüssige Iod verdunstet und vom Kali absorbiert ist, gibt eine schwarze Masse. Diese zerfällt mit Wasser in eine dunkelbraune Lösung und in einen schwarzen Rückstand, welcher beim Waschen mit Wasser zuerst blau wird, und sich dann in Kalkhydrat verwandelt. **BERZELIUS** (*Pogg.* 19, 296).

D. Iodsaurer Kalk. — Krystallisirt allmählig aus einem wässrigen Gemisch von iodsäurem Kali und salzsaurem Kalk, **PLEISCHL**, doch bleibt viel gelöst, **RAMMELSBURG**. — Die Krystalle werden durch Erhitzen entwässert. — Das trockne Salz, in einer Porcellanretorte gelinde geglüht, entwickelt 14,785 Proc. Sauerstoffgas und 54,072 Iod, und lässt 31,143 Proc. Rückstand, welcher größtentheils fünftel-überiodsaurer Kalk ist; aber bei stärkerem Glühen entwickelt es noch mehr Sauerstoffgas (im Ganzen 17,176 Proc.) und Iod (im Ganzen 62,478 Proc.) und lässt 20,346 Proc. eines Gemenges von fünftel-überiodsaurem und viel freiem Kalk, welcher sich durch Wasser ausziehen lässt. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 44, 576). Der iodsäure Kalk verpufft lebhaft auf glühenden Kohlen. **GAY-LUSSAC**. — Er gibt bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure, worin er sich leicht löst, eine ähnliche pomeranzengelbe, nach Dreifach-Chloriod riechende Flüssigkeit, wie iodsäures Kali, doch lassen sich daraus keine Krystalle von Chloriod-Chlorcalcium erhalten. **FILHOL**.

Gewässerter iodsaurer Kalk. — 4seitige Säulen, oder Pulver. Die Krystalle verwittern an der Luft unter theilweisem Verlust ihres Wassers, welches noch unter 200° völlig entweicht. **RAMMELSBURG**. Sie lösen sich in 454 Th. Wasser von 18°, in 102 Th. kochendem Wasser, **GAY-LUSSAC**; in 253 Wasser von 15°, in 75 kochendem, und viel reichlicher in Salpetersäure, daraus durch Ammoniak in Säulen abscheidbar. **RAMMELSBURG**. Weingeist fällt das Salz aus der wässrigen Lösung. **O. HENRY**.

Trocken.				Krystallisirt. RAMMELSBURG .			
CaO	28	14,43	CaO	28	11,71	12,57	
JO ⁵	166	85,57	JO ⁵	166	69,46	68,60	
			5 HO	45	18,83	18,83	
CaO, JO ⁵	194	100,00	CaO, JO ⁵ + 5 Aq	239	100,00	100,00	

E. Ueberiodsaurer Kalk. — a. *Fünftel*. — Bleibt beim Glühen des iodsäuren Kalks in einer Retorte zurück, und wird vom beigemeng-

ten freien Kalk durch Wasser befreit. — Nicht in Wasser, aber in Salpetersäure löslich. RAMMELSBERG.

b. Aus einem neutralen Gemisch von Ueberiodsäure und Natron fällt salpetersaurer Kalk unter Freiwerden von Säure in der Flüssigkeit ein weißes basisches Salz, leicht in verdünnter Salpetersäure löslich. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 259).

[203]

Calcium und Brom.

A. *Brom-Calcium*. — 1. Man dampft die Lösung des Kalks oder kohlen-sauren Kalks in wässrigem Hydrobrom zur Trockne ab und erhitzt. LÖWIG. — 2. Man zersetzt wässriges Brom-eisen durch Kalk, kocht an der Luft, bis der grüne Niederschlag ziegelroth geworden ist, filtrirt, dampft ab und erhitzt. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 52). — 3. Man glüht Kalk in Bromdampf. LÖWIG. — Weiße Masse, von scharfem und bitterm Geschmack. LÖWIG. Schmilzt in starker Glühhitze unter, von theilweiser Zersetzung herrührendem, Bromgeruch zu einer weißen Masse. Entwickelt mit Vitriolöl zuerst Hydrobrom, dann Brom und schweflige Säure. O. HENRY. Erhitzt sich mit Wasser und zerfließt rasch an der Luft. LÖWIG. Löst sich auch leicht in Weingeist. O. HENRY.

	Berechnung.	
Ca	20	20,33
Br	78,4	79,67
CaBr	98,4	100,00

Gewässertes Bromcalcium oder *Hydrobrom-Kalk*. — Aus der Lösung des Bromcalciums erhält man schwierig farblose, seidenglänzende Nadeln. O. HENRY, BERTHEMOT.

B. *Gewässertes Bromcalcium-Kalk* oder *basischer Hydrobromkalk*. — Durch Kochen von Bromcalcium mit Kalkmilch, Filtriren und Erkalten erhält man feine Nadeln, dem viertel-salzsaurer Kalk ähnlich, durch Wasser in sich lösendes Bromcalcium und zurückbleibenden Kalk zersetzbar. LÖWIG.

Wässriges Bromcalcium nimmt zwar Brom auf, verliert dieses jedoch beim Verdunsten in eingeschlossener Luft neben Kalkhydrat. BERZELIUS.

C. *Unterbromigsaure Kalk?* — Ein genaues Gemenge von Kalkhydrat und viel Brom, vom Ueberschuss des Broms durch Verdunsten im Vacuum neben Kalkhydrat befreit, lässt eine trockne, hellzinnoberrothe, geruchlose Masse, wohl ein Gemenge von unterbromigsaurem Kalk und Mehrfach - Bromcalcium. — Die Masse wird mit Wasser gelb und löst sich einem Theile nach zu einer gelben bleichenden Flüssigkeit, an der Luft kohlen-sauren Kalk absetzend. Bei mehr Wasser wird das Ungelöste immer blasser gelb, zuletzt zu weißem Kalkhydrat, und die Lösung hält jetzt bromsauren Kalk nebst der Verbindung B. BERZELIUS (*Pogg.* 16, 405; 19, 295). — BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 165) erhielt dasselbe; die zinnoberrothe Masse erhält an der Luft Bromgeruch, zerfließt an ihr unter Abscheidung von Kalkhydrat zu einer gelben, stark bleichenden, in verschlossenen Gefäßen haltbaren Flüssigkeit. Eine solche Flüssigkeit lässt sich auch aus Brom und Kalkmilch darstellen; sie liefert, im Vacuum verdunstet, dieselbe rothe Masse. BALARD.

Das Brom wirkt nicht auf wasserfreien ätzenden oder kohlen-sauren Kalk, aber auf Kalkhydrat. Mit Brom versetzte Kalkmilch liefert ein gelbes bleichendes Filtrat. Dieses entwickelt beim Erhitzen erst Brom, dann Sauerstoffgas und lässt Hydrobromkalk; Säuren, selbst Kohlensäure, treiben aus ihm das Brom aus; es oxydirt viele Metalle; es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißlichen, sich schnell schwärzenden Niederschlag, aus Silberoxyd, Bromsilber und brom-

saurem Silberoxyd [204] gemengt, und verliert dabei seine Bleichkraft. Ist es jedoch mit überschüssigem Brom versetzt, so dass es schwach danach riecht, so gibt es mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, aus Bromsilber mit sehr wenig bromsaurem Silberoxyd bestehend, und behält seine Bleichkraft, die es dann unter allmählicher Sauerstoffgasentwicklung und Ausscheidung von Bromsilber verliert. LÖWIG.

D. Bromsaurer Kalk. — Durch Sättigen der wässrigen Bromsäure mit Kalk, LÖWIG, oder kohlensaurem Kalk, RAMMELSBURG. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in grossen Tafeln von bitterm scharfen Geschmack, LÖWIG; in kleinen, scharf zugespitzten Säulen, RAMMELSBURG. — Die Krystalle verlieren ihr Wasser nicht im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur oder an der Luft unter 100° , und erst bei 180° völlig. Das trockne Salz zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas und in Bromcalcium, welches als eine lockere weisse Masse bleibt. RAMMELSBURG. Das Salz verpufft auf glühenden Kohlen. LÖWIG. Es löst sich in 1,1 Th. kaltem Wasser; die gesättigte Lösung hat Syrupdicke. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 88).

	Trocken.			Krystallisirt. RAMMELSBURG.		
CaO	28	19,12	CaO	28	18,02	18,092
BrO ⁵	118,4	80,88	BrO ⁵	118,4	76,19	75,939
			HO	9	5,79	5,969
CaO, BrO ⁵	146,4	100,00	CaO, BrO ⁵ + Aq	155,4	100,00	100,000

Calcium und Chlor.

A. Chlor-Calcium. — In manchem Quellwasser. — Kalk, in Chlorgas erhitzt, absorbirt es unter Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas; — in salzsaurem Gase erhitzt, absorbirt er es rasch unter Wärme, nicht unter Licht-Entwicklung, und unter Bildung von Wasser. CHEVREUL. — Auch in der Weissglühhitze bildet der Kalk mit salzsaurem Gas Chlorcalcium, und mit einem Gemenge von salzsaurem und kohlensaurem Gas zu gleichen Maassen Chlorcalcium nebst etwas kohlensaurem Kalk. PERTZOLDT. — Kalk leuchtet im Dunkeln beim Beträpfeln mit wässriger Salzsäure. HEINRICH. — Nach dem Erhitzen des salzsauren Kalks zur Trockne weisse, undurchsichtige, poröse, nach dem Schmelzen durchscheinende dichte Masse von krystallisch körnigem Gefüge, von ungefähr 2,0401 KARSTEN, von 2,214 bis 2,269 POL. BOULLAY spec. Gew.; in starker Rothglühhitze schmelzend, DULONG; durch Bestrahlung leuchtend, *Homburgischer Phosphor*; nicht die Elektricität leitend, H. DAVY. Schmeckt bitter und herb.

Beim Glühen an der Luft wird ein kleiner Theil des Chlorcalciums in Kalk verwandelt, so dass die Lösung alkalisch reagirt. LIEBIG. Je länger man glüht, besonders unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser, desto mehr Kalk bleibt beim nachherigen Auflösen in Wasser zurück; beim Schmelzen im Platintiegel greift der erzeugte Kalk das Platin stark an, und die Masse wird braungrau [205]. E. KRAUS (*Pogg.* 43, 138). — Leitet man kohlen-saures Gas $\frac{1}{2}$ Stunden lang in einen Platintiegel, worin Chlorcalcium weiss-glühend erhalten und mit einem Pfeifenstiel umgerührt wird, so erhält man eine dunkelbraune Masse, welche dem Wasser Chlorcalcium mit wenig Aetzkalk mittheilt, während hellbraune Flocken, aus kohlen-saurem Kalk, Platin und wenig Kieselerde des Pfeifenstiels bestehend, ungelöst bleiben. PERTZOLDT (*J. pr. Chem.* 17, 464). — Das Chlorcalcium entwickelt mit Vitriolöl salzsaures Gas. Mit wässriger Essigsäure destillirt, lässt es etwas Salzsäure übergehen unter Bildung von etwas essigsaurem Kalk. BUCHNER (*Repert.* 14, 489).

	Berechnung.		Uss.	DÖBBEREINER.		
Ca	20	36,1	36,7	38,46		
Cl	35,4	63,9	63,3	61,54		
CaCl	55,4	100,0	100,0	100,00		
	Berechnung.		BERZELIUS.	MARCT. WENZEL. BERTHOLLET.		
CaO	28	50,54	51,117	50,77	49	42,7
MuO ²	27,4	49,46	48,883	49,23	51	57,3
CaO, MuO ²	55,4	100,00	100,000	100,00	100	100,0

Sechsfach-gewässertes Chlorcalcium oder *fünffach-gewässertes salzsaurer Kalk*. — *Fixer Salmiak*, *Sal ammoniacum fixum*. — Das Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Es entzieht andern Stoffen, besonders den Gasen, begierig das Wasser, und zerfließt schnell an der Luft. — Man erhält den salzsauren Kalk als Nebenproduct bei der Bereitung des ätzenden und kohlelsauren Ammoniaks; unreiner aus der Mutterlauge mehrerer Salzsoolen. Die stark abgedampfte Lösung liefert beim Erkalten Krystalle. — Reguläre, oft gestreifte 6seitige Säulen (nach Fig. 146, aber mit p-Fläche); $r : \sigma = 120$ bis 121° ungefähr. Die Krystalle schmelzen weit unter 100° . — In der Sommerwärme 12 Tage lang im Vacuum erhalten, werden sie unter Verlust von 4 At. Wasser undurchsichtig, dem Talk ähnlich, ohne zu zerfallen, und halten bloß noch 2 At. Wasser ($\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{O}$). GRAHAM (Ann. Pharm. 29, 31). Auch bei 200° verlieren sie unter Schmelzung 4 At. Wasser und lassen eine poröse Masse. MITSCHERLICH. Auch in der Evaporationsglocke über Vitriolöl verwittern sie. BONAPARTE. — Ueber den Schmelzpunkt, noch nicht bis zum Glühen erhitzt, verliert die Verbindung unter starkem Aufschäumen alles Wasser.

Krystallisirter salzsaurer Kalk. BERZELIUS. Oder:

CaCl	55,4	50,64	50,397	CaO	28	25,60
6 HO	54	49,36	49,603	HCl	36,4	33,27
				5 HO	45	41,13
CaCl, 6Aq	109,4	100,00	100,000	CaO, HCl + 5 Aq	109,4	100,00

CaCl + 6Aq entspricht der möglichst concentrirten Salzsäure (I, 759) = HCl + 6Aq. KANE.

Das Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwicklung, der krystallisirte salzsaure Kalk unter Erkältung in Wasser; beide zerfließen schnell an der Luft. 100 Th. gepulvertes Chlorcalcium nimmt aus, mit Wasserdampf gesättigter Luft in 96 Tagen 124 Th. Wasser auf, also viel mehr, als zum Zerfließen nöthig ist. [206] BRANDS (Schw. 51, 433). — 1 Th. krystallisirter salzsaurer Kalk löst sich in $\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 0° , in $\frac{1}{4}$ Th. von 16° und in jeder Menge heißem. — Sowohl das trockne als das gewässerte Chlorcalcium löst sich leicht in Weingeist.

Gehalt einer wässrigen Lösung von Chlorcalcium, nach RICHTER (Stöchiom. 3, 171).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,45	41,91	1,36	36,49	1,27	29,67	1,18	20,85	1,09	11,23
1,42	40,43	1,33	34,57	1,24	26,86	1,15	17,60	1,06	7,66
1,39	38,31	1,30	32,35	1,21	23,93	1,12	14,42	1,03	3,95

B. Gewässertes Chlorcalcium-Kalk oder *gewässertes viertelsalzsaurer Kalk*. — Von BUCHOLZ und TROMMSDORFF bemerkt, von BR-

THOLLET (*Stat. chim.* 1, 350) und vorzüglich von H. ROSE (*Schw.* 29, 155) genauer untersucht. — Kocht man Chlorcalcium mit Kalkhydrat und wenig Wasser, oder kocht man den Rückstand von der Bereitung des wässrigen Ammoniaks mit wenig Wasser aus, und filtrirt heifs, so schieft die Verbindung beim Erkalten in langen feinen Nadeln an. — Sie zerfallen mit Wasser oder Weingeist in sich lösendes Chlorcalcium und zurückbleibendes Kalkhydrat; bei Anwendung von Wasser löst sich neben dem Chlorcalcium ein wenig Kalk. Die Kohlensäure der Luft zersetzt sie in ein Gemenge von kohlensaurem und einfach-salzsaurem Kalk. H. ROSE. Vergl. PALM (*Taschenb.* 1821, 167).

	Krystallisirte.		Oder:		H. ROSE.
3 CaO	84	29,64	4 CaO	112	39,52
CaCl	55,4	19,55	MuO ²	27,4	9,67
16 HO	144	50,81	16 HO	144	50,81
3 CaO, CaCl + 16 Aq	283,4	100,00		283,4	100,00
					100,000

C. *Unterchlorigsaure Kalk.* — Blofs im Gemenge mit Chlorcalcium, zu gleichen Atomen, als *Chlorkalk* bekannt.

a. *Pulvoriger Chlorkalk.* — *Bildung.* Trockner ätzender und kohlensaurer Kalk absorbiert kein Chlorgas; Kalkhydrat und Kalkmilch nehmen es rasch und unter Wärmeentwicklung auf, und zwar beinahe zu gleichen Atomen. ($2\text{CaO} + 2\text{Cl} = \text{CaCl} + \text{CaO,ClO}$). — Beim Sättigen von trockenem Kalkhydrat mit Chlorgas bemerkte WEISS (*Kunst. Arch.* 25, 182) Leuchten. Bei rascher Sättigung des Kalkhydrats mit Chlorgas kann seine Temperatur auf 119° steigen. MORIN. — 1 At. Kalk, nur mit 1/2 At. Wasser gelöscht, absorbiert blofs 1/4 At. Chlor; aber mit 1 bis 2 At. Wasser gelöscht, nimmt er 1/2 At. auf. MORIN. Auch nach WELTER und DALTON absorbiert 1 At. Kalkhydrat höchstens 1/2 At. Chlor. — Dieses ist daraus zu erklären, dass der auf gewöhnliche Art gelöschte Kalk noch ungelöschten enthält, und sich deshalb nicht völlig mit Chlor sättigen kann. Löscht man Kalk mit viel Wasser, und befreit den Kalkbrei durch Erhitzen über 100° vom überschüssigen Wasser, so nimmt das bleibende Kalkhydrat so viel Chlor auf, dass auf 1 At. Kalk beinahe 1 At. Chlor kommt (auf 47 Th. Kalk 53 Th. Chlor). HOUTON-LABILLARDIERE. — Nach URE nehmen 28 Th. Kalk, als Hydrat dem Chlorgas dargeboten, 24 bis 28 Th. von diesem auf, also nicht ganz 1, aber doch viel mehr als 1/2 At. — Wird dem Kalkhydrat im Anfange das Chlorgas in zu reichlicher Menge zugeleitet, so erfolgt die Absorption so rasch, dass die Temperatur bedeutend [207] steigt. Tritt eine Erhitzung ein, sie betrage nur 30° oder bis 119°, so absorbiert der Kalk zwar eben so viel Chlorgas, wie in der Kälte, aber er erhält nur 2/3 soviel Bleichkraft; also bewirkt die höhere Temperatur von 30 bis 119° die Umwandlung von 1/3 des Chlorkalks (oder unterchlorigsauren Kalks) in Chlorcalcium und chloresauren Kalk, und zwar ohne alle Sauerstoffgasentwicklung. MORIN. Nach E. DINGLER entwickelt sich, wenn Erhitzung bei der Absorption eintritt, Sauerstoffgas.

Darstellung. Man sättigt gut gelöschten Kalk mit Chlorgas so, dass keine Erhitzung eintritt. In Fabriken löscht man den Kalk, indem man damit gefüllte Siebe in Wasser taucht und wieder herauszieht, wo er zerfällt; aber hier wird der Kalk unvollkommen gelöscht und behält zu wenig Wasser. Daher lösche man den Kalk mit viel Wasser zu Kalkbrei und entferne das überschüssige Wasser durch Erhitzen. HOUTON-LABILLARDIERE. — Ueberschuss von Wasser beim Kalkhydrat erschwert die Absorption. DINGLER. — Das Chlorgas muss im Anfang langsam zum Kalkhydrat treten, damit keine Erhitzung und Schwächung der Bleichkraft eintrete. — LABARRAQUE (*J. Chim. med.* 2, 165) mengt das feuchte Kalkhydrat mit 1/20 Kochsalz, wodurch die Absorption sehr befördert wird.

Im Großen wird das Chlor aus Braunstein und Salzsäure (oder Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure) in Gefäßen von Guss Eisen, Blei, Steingut oder Glas entwickelt, die durch Wasserdampf oder im Sandbade erhitzt werden. Das Gas

wird durch Bleiröhren in einen wasserhaltenden Bleikasten geleitet, in welchem sich die Ureinigkeiten absetzen, dann zum Kalkhydrat. Dieses befindet sich entweder auf dem steinernen Boden einer aus Sandsteinplatten zusammengesetzten oder gemauerten Kammer dünn ausgebreitet, und wird biswellen umgerührt; oder auf mehreren in der Kammer neben und über einander gestellten Brettern oder Schüsseln; oder es befindet sich in Töpfen, durch Röhren verbunden, die das Chlor zu- und ab-leiten.

Der Chlorkalk ist an einem kühlen Orte, bei Abhaltung des Lichts, in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Der Chlorkalk ist ein, meistens feuchtes, weißes Pulver, von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure.

Berechnung.			URE. HOUTON. Oder:				
CaO	28	38,68	43	47	CaCl	55,4	38,26
HO	9	12,43	17		CaO, ClO	71,4	49,31
Cl	35,4	48,89	40	53	2HO	18	12,43
CaO, HO + Cl	72,4	100,00	100	100	CaCl + CaO, ClO + 2Aq	144,8	100,00

Aller im Kleinen oder Großen dargestellte Chlorkalk hält weniger Chlor, als die Berechnung gibt, weil bald mehr bald weniger Kalk unverbunden bleibt; völlige Sättigung mit Chlor würde wahrscheinlich sogar der Bleichkraft schaden. HOUTON-LABILLARDIERE hat den Chlorgehalt zu hoch bestimmt.

Der Chlorkalk verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und bisweilen auch von Chlorgas in ein Gemenge von Chlorcalcium und chloresaurem Kalk, und verliert damit die Bleichkraft. — Der Chlorkalk besitze seine volle Bleichkraft = 100° oder er habe wegen eintretender Erhitzung bei der Absorption des Chlorgases $\frac{1}{3}$ derselben verloren = 67°, so entwickelt er bei stärkerem Erhitzen gleichviel Sauerstoffgas. Der Sauerstoffgasentwicklung geht biswellen, wenn die Hitze sehr langsam erhöht wird, einige Chlorgasentwicklung voraus (besonders wenn der Kalk möglichst vollständig mit Chlor gesättigt ist, URE). 18 At. Chlorkalk zerfallen hierbei in 12 At. Sauerstoffgas, 17 Chlorcalcium und 1 chloresauren Kalk. MORIN. $(9\text{CaCl} + 9(\text{CaO}, \text{ClO}) = 12\text{O} + 17\text{CaCl} + \text{CaO}, \text{ClO}^5)$. [208] Bei einer geringern Erwärmung geht hiernach $\frac{1}{3}$ des unterchlorigsauren Kalks in Chlorcalcium und chloresauren Kalk über; die andern $\frac{2}{3}$ bleiben unverändert und zerfallen dann bei stärkerer Hitze nicht mehr auf diese Weise, sondern in Sauerstoffgas und Chlorcalcium. MORIN. [Die Ursache hiervon bleibt noch zu erklären.] — An der Luft wird das Bleichpulver bald feucht und zerfließt endlich unter allmählicher Sauerstoffgasentwicklung zu einer nicht bleichenden, Chlorcalcium haltenden Flüssigkeit. MORIN. — Die übrigen Zersetzungen s. beim wässrigen Chlorkalk.

b. *Wässriger Chlorkalk. — Bleichflüssigkeit.* — 1. Man behandelt den pulvrigen Chlorkalk mit Wasser und decanthirt die Lösung, welche neben Chlorkalk eine kleine Menge freien Kalk hält, von dem ungelöst bleibenden Kalk. 1 Th. Chlorkalk, mit $\frac{1}{2}$ Th. Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches $\frac{1}{4}$ Proc. Chlor hält; die folgenden 3 Waschwasser haben dieselbe Stärke; erst die späteren werden ärmer an Chlor; hielt der Chlorkalk bereits Chlorcalcium, so müßte der erste Auszug viel reicher an Chlor sein. DINGLER. — 2. Man leitet Chlorgas durch Kalkmilch nicht ganz bis zur Sättigung und decanthirt vom übrigen Kalk. Ein Ueberschuss von Chlor würde theilweise die Bildung von chloresaurem Kalk veranlassen und die Bleichkraft schwächen. — Auf kohlen-sauren Kalk wirkt wässriges Chlor nicht ein.

Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack. — [Die in größern Behältern aufbewahrte Flüssigkeit in der trefflich eingerichteten Kestner'schen Fabrik zu Than zeigt bei auffallendem Lichte eine lebhaft blaue Farbe; ist diese dem wässrigen Chlorkalk eigenthümlich?]

Die Lösung entwickelt beim Kochen reines Sauerstoffgas, verliert ihre Bleichkraft, und enthält jetzt 1 At. chloresäures Kali auf 17 At. Chlorcalcium. MORIN. Also dieselbe Zersetzung wie beim pulverigen Chlorkalk. Auch hier ist es gleichgültig, ob man die Lösung des in der Kälte bereiteten Chlorkalks von 100° Bleichkraft, oder des unter Erhitzen erzeugten von 67° Bleichkraft anwendet; beide Lösungen entwickeln gleichviel Sauerstoffgas und liefern gleichviel chloresäuren Kalk und Chlorcalcium; die letztere hält bereits vor dem Erhitzen soviel chloresäuren Kalk, wie nach der Austreibung des Sauerstoffgases. Also gehen in der Lösung des Chlorkalks mit 100° Bleichkraft beim Erhitzen 2 Umwandlungen zugleich vor, nämlich die des einen Drittels in Chlorcalcium und chloresäures Kali und die der andern Zweidrittel in Chlorcalcium und Sauerstoffgas, während bei der Lösung des Chlorkalks von 67° Bleichkraft bloß noch die letztere Umwandlung eintritt. MORIN. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäßen entwickelt die Flüssigkeit besonders im Lichte allmählig Sauerstoffgas, bis eine nicht mehr bleichende Lösung von Chlorcalcium übrig ist. GROUVELLE, MORIN. Hatte der Chlorkalk vor seiner Lösung, durch die Wärmeentwicklung bei der Absorption, $\frac{1}{3}$ der Bleichkraft verloren, so hält die zersetzte Flüssigkeit neben Chlorcalcium chloresäuren Kalk. MORIN. — Im directen Sonnenlichte geht der unterchlorigsaure Kalk in chlorigsäuren (CaO, ClO^3) über. GAY-LUSSAC (*Ann. Pharm.* 39, 124). Säuren, sogar die Kohlensäure, zersetzen den Chlorkalk in Kalksalz und freies Chlor ($\text{CaCl} + \text{CaO}, \text{ClO} + 2\text{SO}^3 \rightleftharpoons 2(\text{CaO}, \text{SO}^3) + 2\text{Cl}$). In ungenügender Menge einwirkend, entwickeln [209] sie auch unterchlorige Säure. — Kohlensäures Gas, durch die Bleichflüssigkeit geleitet, zerstört unter Entwicklung von Chlorgas und Fällung von kohlensäurem Kalk ihre Bleichkraft; es bleibt neben saurem kohlensäurem Kalk nur wenig Chlorcalcium gelöst. Eben so, nur langsamer, wirkt durchgeleitete Luft; ist sie aber zuvor mittelst Durchleitens durch Kali von ihrer Kohlensäure befreit, so zeigt sie keine Wirkung. GAULTIER DE CLAUERY. An der freien Luft entwickelt die Flüssigkeit allmählig Chlorgas und bedeckt sich mit einer Rinde von kohlensäurem Kalk; zerstört man diese von Zeit zu Zeit, so erfolgt in einigen Wochen die Zersetzung in kohlensäuren Kalk und Chlorgas völlig; bleibt dagegen die Rinde, so zersetzt sich die Flüssigkeit, wie in verschlossenen Gefäßen, langsam, in Sauerstoffgas (frei von Chlor) und Chlorcalcium, was bei der Anwendung der Flüssigkeit zu desinficirenden Räucherungen zu beachten ist. MORIN. — Die Bleichflüssigkeit zerstört organische Farben und stinkende Materien, jedoch bloß bei Gegenwart einer Säure, welche Chlor aus ihr entwickelt. Lackmustinctur wird durch die Bleichflüssigkeit nicht sogleich entfärbt, erst nach längerer Zeit beim Einwirken der Kohlensäure der Luft, rascher beim Durchblasen der ausgeathmeten Luft. GM. Bläst man Luft erst durch faules Blut, dann durch Bleichflüssigkeit, so fällt sie aus dieser kohlensäuren Kalk, und verliert ihren Gestank; leitet man aber die Luft erst durch faules Blut, dann durch Kali oder Kalkmilch, welche die beigemengte Kohlensäure entziehen, dann durch Bleichflüssigkeit, so behält sie den faulen Geruch. GAULTIER DE CLAUERY (*Ann. Chim. Phys.* 33, 271). — Kohlensäures Kali fällt aus der Bleichflüssigkeit kohlensäuren Kalk, wässriges Chlorkali bildend. War die Bleichflüssigkeit durch Auflösen des Chlorkalks von 67° erhalten, so geht der in ihr enthaltene chloresäure Kalk in chloresäures Kali über, und kann in dieser Form seiner Menge nach bestimmt werden. MORIN. — Wegen anderer Verhältnisse des Chlorkalks vgl. (I, 737—739).

Ueber den Chlorkalk vgl.: DALTON (*Ann. Phil.* 1, 15; 2, 6; auch *Schw.* 10, 445; 11, 36; ferner *Phil. Mag.* 65, 126). — WELTER (*Ann. Chim. Phys.* 7, 383; auch *N. Tr.* 3, 1, 244). — THOMSON (*Ann. Phil.* 13, 182; auch *N. Tr.* 4, 2, 76; ferner *Ann. Phil.* 15, 401). — GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 37). — URQUHART (*Quart. J. of Sc.* 13, 1, auch *Schw.* 35, 183). — GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 26, 163; auch *Repert.* 19, 424). — HOUTON-LABILLARDIERE (*J. Chim. med.* 1,

501). — CHEVALLIER (*J. Chim. med.* 2, 173). — MORIN (*Ann. Chim. Phys.* 37, 139; *Ausz. J. Pharm.* 14, 336). — MABEZEAU (*Pogg.* 22, 273). — E. DINGLER (*Kunst. Arch.* 18, 252).

D. *Chlorsaure Kalk*. — Entsteht beim Erwärmen des Chlorkalks. — Man sättigt wässrige Chlorsäure mit Kalk, und dampft zur Krystallisation ab. — Die Krystalle schmelzen bei gelindem Erwärmen in ihrem Krystallwasser, halten 28,3 Proc. Kalk, 55,2 Chlorsäure und 16,5 Wasser, verpuffen schwach auf glühenden Kohlen; zerfließen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. CHENEVIX. Aus der wässrigen Lösung fällt Iodsäure iodsäuren Kalk. SERULLAS. (*Ann. Chim. Phys.* 45, 281).

E. *Ueberchlorsaure Kalk*. — Die bis zum Syrup abgedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die an der Luft, selbst in der Darre, schnell zerfließt, und [210] deren Lösung in Weingeist mit röthlicher Flamme verbrennt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

Calcium und Fluor.

A. *Fluor-Calcium*. — Findet sich in der Natur als *Flussspath*; auch im thierischen Körper und in einigen Mineralwassern. — Mischt man ein wässriges Kalksalz mit einem wässrigen flusssäuren Salze, so bildet sich Fluorcalcium als eine durchscheinende, mit röthlichem Schein opalisirende Gallerte, welche das Filter verstopft und sich nicht auswaschen lässt, bei Zusatz von Ammoniak jedoch etwas mehr zusammengeht; durch Behandeln von frischgefälltem kohlelsauren Kalk mit wässriger Flusssäure dagegen erhält man das Fluorcalcium als ein körniges, leicht auszuwaschendes Pulver. Aus concentrirten wässrigen Lösungen von Kalksalzen fällt die Flusssäure Fluorcalcium in lockeren Flocken; mit sehr verdünnten oder einen zu großen Säure-Ueberschuss haltenden Kalksalzen bewirkt sie erst bei Zusatz von Ammoniak Fällung. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 20). — Krystallsystem des Flussspaths regulär; *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9; leicht spaltbar nach den O-Flächen. Spec. Gew. 3,14 bis 3,177. Verknistert beim Erhitzen und schmilzt bei 51° WEDGW., SAUSURE; schmilzt im Porcellanofen, und gesteht beim Erkalten zu einer Krystallmasse von unverändertem spec. Gewichte und mit den Blätterdurchgängen des Oktaeders, MAGNUS (*Pogg.* 20, 482). Phosphorescirt durch Insolation und durch Erhitzung. Geschmacklos; luftbeständig.

	Berechnung.		H. DAVY.	
	Ca	F		
	20	18,7	52,68	53,313
			47,32	46,687
CaF	38,7	100,00	100,00	100,000

Oder:	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	KLAP-ROTH.	THOMSON.	RICH-TER.	DALTON.
Kalk	28	72,35	72,6855	72,7	67,75	65,7	65	60
Hyp.trockn.Flusss.	10,7	27,65	27,3145	27,3	32,25	34,3	35	40
Hyp.tr.flusss.Kalk	38,7	100,00	100,0000	100,0	100,00	100,0	100	100

Der vor dem Löthrohr anfangs leicht schmelzende Flussspath wird beim längeren Blasen allmählig unter Entwicklung von Flusssäure in eine aufgetriebene, unschmelzbare Masse von reinem Kalk verwandelt. SMITHSON (*Ann. Phil.* 23, 101). Er wird durch Kochen mit wässrigem Kali oder Natron oder beim Schmelzen mit Kali- oder Natron-Hydrat

nicht zersetzt, dagegen beim Schmelzen im feingepulverten Zustande mit kohlenisaurem Kali oder Natron in kohlenisauren Kalk und Fluor-Kalium oder -Natrium. BERZELIUS. Die Zersetzung ist nur eine theilweise. BERTHIER, GM. — Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure zersetzt nicht den glühenden Flussspath, der des Vitriolöls sehr leicht. KUHLMANN (*Berz. Jahresbericht* 8, 86). [211] 100 Th. Flussspath, mit Vitriolöl gegläht, lassen 175 Th. schwefelsauren Kalk. BERZELIUS. Mit kaltem Vitriolöl gibt der Flussspath eine durchsichtige, fadenziehende Flüssigkeit (der Kieselerde haltende braust auf und gibt nichts Durchsichtiges wegen der Bildung von Gyps); erst bei 40° erfolgt Zersetzung, und die Durchsichtigkeit geht verloren. Wasser scheidet aus der kalten Lösung den Flussspath wieder ab. Aehnlich verhalten sich concentrirte Salz- und Salpeter-Säure, nur bilden sie keine so zähe Flüssigkeit. Kochende Salpetersäure zersetzt das Fluorcalcium theilweise. Kochende verdünnte Salzsäure löst ein wenig; durch Sättigen mit Alkali fällbar und auch beim Abdampfen zurückbleibend. Hält der Flussspath Kieselerde, so lösen Salpetersäure und Salzsäure mehr Flussspath in Gestalt von Fluor-Silicium-Calcium. In wässriger Flusssäure löst sich das Fluorcalcium höchst wenig. Nur Kieselerde haltender Flussspath erhitzt sich damit. BERZELIUS. Unlöslich in Wasser. [1 Th. Fluorcalcium löst sich in 26923 Th. Wasser. — WILSON. (*Edinb. new Phil. Journ.* p. 230). — Löslich in wässrigen Lösungen von Ammoniaksalzen. H. ROSK (*Pogg.* 79, 112). L.]

B. Gewässertes Fluor-Boron-Calcium oder flusssaurer Boraxsäure-Kalk. — Wird beim freiwilligen Verdunsten des, in 4fach-flusssaurer Boraxsäure gelösten, nicht überschüssigen kohlenisauren Kalks, oder des, in 3fach-flusssaurer Boraxsäure gelösten, künstlich bereiteten Fluorcalciums als ein gallertartiger, Lackmus röthender, sauer schmeckender Niederschlag erhalten. Wasser, besonders heisses, zersetzt die Verbindung, indem es ein *saures* Salz herauszieht und ein *basisches*, welches überschüssiges Fluorcalcium hält, zurücklässt. BERZELIUS.

Calcium und Stickstoff.

A. Salpetrigsaurer Kalk. — Wie der salpetrigsaure Baryt nach 1) darzustellen. — [Oder leichter, indem man eine kochende Lösung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Kalkwasser behandelt; wenn das Silbersalz im Ueberschuss ist, wird Schwefelwasserstoffgas, bei einem Ueberschuss von Kalkwasser Kohlensäuregas durch die klare Flüssigkeit geleitet, und zum Krystallisiren eingedampft. Säulenförmige Krystalle, in verdünntem Weingeist unlöslich. FISCHER. (*Pogg.* 74, 113). W.] Zeigt die Eigenschaften des salpetrisauren Kalks und zerfließt eben so leicht. Hält 27,345 Proc. Kalk. HESS (*Pogg.* 12, 260).

B. Salpetersaurer Kalk. — a. *Basisch.* — Man kocht eine concentrirte Lösung des einfach-sauren Salzes mit Kalkhydrat und wäscht die Masse mit Weingeist von 40° Bm. aus, welcher das übrige einfach-saure Salz löst, ohne das basische zu zersetzen. Wasser zersetzt dasselbe in Kalkhydrat und sich lösendes einfach-saures Salz. MILLON (*J. Pharm.* 29, 184).

b. *Einfach.* — *Kalksalpeter, Mauersalpeter.* — Findet sich in einigen Quellwassern und oft an Mauern ausgewittert, in welche Harn und andere organische Flüssigkeiten dringen. Bildet sich in den Salpeterplantagen. — Kalk, mit Salpetersäure betröpfelt, leuchtet im Dunkeln. HEINRICH. — Man sättigt wässrige Salpetersäure mit Kalk oder kohlenisaurem Kalk, dampft ab, und

entwässert den Rückstand durch Erhitzen. — Weiße Masse, von scharfem, warmen [212] und bitterm Geschmack. Lässt sich ohne Zersetzung bis zum anfangenden Schmelzen erhitzen. — *BALDUIN'S Phosphor*, durch Schmelzen des Salzes bis zur anfangenden Zersetzung der Salpetersäure erhalten (I, 180). — Entwickelt, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, Untersalpetersäuredampf und Sauerstoffgas; verpufft schwach mit brennbaren Körnern.

	Trocken.		WENZEL. LONGCHAMP. RICHTER.		
CaO	28	34,14	33,8	34,885	35,94
NO ⁵	54	65,86	66,2	65,115	64,06
CaO, NO ⁵	82	100,00	100,0	100,000	100,00

Aus der wässrigen Lösung schießt das Salz in Verbindung mit 4 At. Wasser an. *Hess, MILLON (Compt. rend. 14, 905)*. 6seitige Säulen mit spitzen Pyramiden, in der Wärme zu einem Oel schmelzend, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl verlierend, *MILLON*, an der Luft schnell zerfließend, in $\frac{1}{4}$ Th. Wasser und leicht in Weingeist löslich, und nach *MITSCHERLICH (Pogg. 18, 159)* aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salpetersäure als ein Krystallpulver fällbar.

	Krystallisirt.		BERGMAN.	
CaO	28	23,73	32	
NO ⁵	54	45,76	43	
4HO	36	30,51	25	
CaO, NO ⁵ + 4 Aq	118	100,00	100	

C. Kohlensaures Kalk-Ammoniak? — Kalkwasser und salzsaurer Kalk werden in der Kälte nicht, oder nur unvollkommen, durch wässriges Ammoniak gefällt, welches nur zum Theil mit Kohlensäure gesättigt ist; erst beim Erhitzen oder 2tägigen Hinstellen, oder Zuleiten von mehr kohlensaurem Gas fällt der kohlensaure Kalk vollständig nieder. *A. VOGEL (Ann. Chim. 89, 128; (Schw. 33, 204)*.

[D. Dimetaphosphorsaures Kalk-Ammoniak. — Versetzt man Chlorcalcium mit einem Ueberschuss von dimetaphosphorsaurem Ammoniak, und mischt Weingeist hinzu, so erhält man das Doppelsalz. *L.*]

E. Bromcalcium-Ammoniak. — Nach dem Schmelzen gepulvertes Bromcalcium absorbirt das Ammoniakgas unter anfänglicher Wärmeentwicklung und verwandelt sich in ein weißes voluminöses Pulver. Die Verbindung gibt mit Wasser eine klare Lösung, die an der Luft kohlensauren Kalk absetzt. *RAMMELSBURG (Pogg. 55, 239)*.

	Berechnung.		RAMMELSBURG.	
3NH ³	51	34,14	34,4	
CaBr	98,4	65,86	65,6	
3NH ³ , CaBr	149,4	100,00	100,0	

F. Chlorcalcium-Ammoniak. — Chlorcalcium absorbirt das Ammoniakgas unter Aufschwellen und Zerfallen zu einem Pulver. *BERZELIUS*. Das geschmolzene Chlorcalcium nimmt zwar das Ammoniak anfangs schnell auf, doch dauert es lange, bis die Absorption beendigt ist; dabei zerfallen die Stücke zu einem weißen Pulver von 20fachem Volum. *H. ROSE*. Nach *PERSOZ (Ann. Chim. Phys. 44, 317)* soll frischgeschmolzenes Chlorcalcium kein Ammoniakgas absorbiren. — Die Verbindung verliert bei mäßiger Hitze ihr Ammoniak vollständig. *FARADAY, H. ROSE*. Sie entzündet sich im Chlorgas unter Abscheidung von Stickgas und Bildung von Salzsäure. [213] *FARADAY*. Sie löst

sich völlig in Wasser; unter Freiwerden des Ammoniaks. FARADAY; H. ROSE (*Pogg.* 20, 154).

Mit Ammoniak gesättigt.			H. ROSZ.
4 NH ³	68	55,06	54,33
CaCl	55,5	44,94	45,67
4 NH ³ , CaCl	123,5	100,00	100,00

Calcium und Kalium.

A. *Phosphorsaures Kalk-Kali*. — Fügt man phosphorsaures Kali zu Kalkwasser, oder kocht man concentrirtes wässriges Kali mit phosphorsaurem Kalk, so bildet sich eine unauflösliche Verbindung von Phosphorsäure, Kalk und Kali, und eine, aus denselben 3 Stoffen bestehende, auflösliche, in welcher das Kali vorherrscht. Th. SAUSSURE (*N. Gehl.* 2, 698); BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 274).

B. *Schwefelsaures Kalk-Kali*. — Das Gemisch der beiden Salze schmilzt leichter, als jedes für sich. Wasser zieht daraus das schwefelsaure Kali aus. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 31, 38). [Aus einer grossen Menge einer Gyps enthaltenden Lösung von schwefelsaurem Kali setzten sich nach dem Eindampfen beim Erkalten durchsichtige blättrige Krystalle ab, von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — X-System 2 und 2gliedrig. — In Wasser wenig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich. PHILLIPS (*Quart. Journ. of Chem. soc.* 3, 348). L.]

C. 1 At. *kohlensaures Kali* schmilzt sehr leicht mit 1 oder 2 At. *Flussspath* zusammen. Die erkaltete Masse ist durchscheinend, steinig, krystallisch blättrig; sie zerfließt an der Luft, und Wasser zieht daraus kohlensaures und flusssaures Kali aus; immer wird bloß ein Theil des Flussspaths zersetzt. Erhitzt man das Gemisch bis zum Weifsglühen, so entwickelt es unter Kochen Kohlensäure und erhärtet. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 253).

Calcium und Natrium.

A. *Kohlensaures Kalk-Natron*. — a. *Zu gleichen Atomen*. — α. *Wasserfrei*. — 53,2 Th. trocknes kohlensaures Natron schmilzt in starker Rothglühhitze mit 50 Th. kohlensaurem Kalk sehr leicht zu einer Flüssigkeit, so dünn wie Wasser, welche bei raschem Erkalten zu einer weissen durscheinenden Masse von krystallischem Bruch erhärtet. Sobald die Hitze das lebhaft Rothglühen übersteigt, kocht das Gemisch unter Entwicklung von Kohlensäure, verdickt sich und wird in der Weifsglühhitze ganz fest. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 248).

β. *Gewässert*. — Findet sich natürlich, über dem Urao, als *Gaylussit*. — Fällt bisweilen aus einer Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten kohlensauren Natrons etwas über 0° als weisses Pulver nieder, welches gewaschen und getrocknet wird. — Der Gaylussit stellt wasserhelle, stark glasglänzende, schiefe rhombische Säulen des 2 u. 1gliedrigen Systems dar. $u : u' = 70\frac{1}{2}^\circ$, u. s. w.; spaltbar nach u und u'. CORDIER. Von doppelter Strahlenbrechung. G. BARRUEL. Von 1,925 bis 1,95 BOUSSINGAULT (2,921 BARRUEL) spec. Gew. Härter als Kalkspath. — Verknistert schwach beim Erhitzen, wird unter Verlust des Wassers undurchsichtig und schmilzt [214] vor dem Löthrohr rasch zu einer undurchsichtigen Kugel, welche, einmal gebildet, unschmelzbar ist (wegen Verlust von Kohlensäure, BERTHIER) und stark alkalisch schmeckt. Der gepulverte ungeglühte Gaylussit löst sich sparsam in Wasser als Ganzes; der entwässerte zerfällt im Wasser in kohlensaures Natron, welches sich vollständig löst, und in zurückbleibenden kohlensauren Kalk. Salpetersäure

löst das Mineral leicht unter Aufbrausen auf. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 31, 270; auch *Schw.* 47, 247; auch *Pogg.* 7, 97). Das künstliche Salz verwirrt an trockner Luft, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer durchsichtigen Perle, die beim Erkalten zu weißem Schmelz gesteht; bei längerem Blasen zieht sich das kohlensaure Natron in die Kohle und lässt den Kalk leuchtend zurück. BAUER (*Pogg.* 24, 367).

	Berechnung.		BOUSSINGAULT. BAUER.	
			natürl.	künstl.
NaO,CO ²	53,2	35,89	35,02	36,2
CaO,CO ²	50	33,74	32,49	34,1
5 HO	45	30,37	32,49	29,5
	148,2	100,00	100,00	100,0

BARBUCL (*Ann. Chim. Phys.* 42, 313; auch *Schw.* 58, 361) fand im Gaylussit 14 Proc. kohlensaures Natron, 70 kohlensauen Kalk, 9,7 Wasser und 6 Proc. Unreinigkeiten; vielleicht analysirte er ein anderes Mineral, wofür auch das von ihm gefundene hohe spec. Gew. sprechen würde.

b. 1 At. kohlensaures Natron auf 2 At. kohlensauen Kalk. Verhält sich beim Zusammenschmelzen ganz wie a. BERTHIER.

c. 1 At. kohlensaures Natron auf 3 At. kohlensauen Kalk. — Das Gemenge erweicht sich beim Rothglühen nur, kocht aber dann auf und entwickelt Kohlensäure. BERTHIER.

Kohlensaures Natron auf Kohle vor dem Löthrohr vereinigt sich nicht mit ätzendem oder kohlensaurem Kalk, sondern zieht sich für sich in die Kohle. BERZELIUS.

B. Borax löst den Kalk leicht zu einem klaren Glase auf; den kohlensauen unter Brausen. Das Glas ist durchsichtig, wird beim stoffweisen Blasen trüb; bei großem Kalkgehalt gesteht es beim Erkalten zu einer eckigen krystallischen Masse. BERZELIUS.

¶ ULEX (*Ann. Pharm.* 70, 49) beschreibt ein Doppelsalz von boraxsaurem Natron und Kalk, welches in den Salpeterschichten von Peru gefunden wird und unter dem Namen Tiza bekannt ist. Es kommt in weißen Massen von der Größe einer Haselnuss bis zu der einer mäßigen Kartoffel vor und erscheint auf dem Bruch als aus weißen, seidenglänzenden, in einander verfilzten Krystallfasern bestehend, welche sich nach FRANKENHEIM unter dem Mikroskop als sechsseitige oder wahrscheinlich rhombische Säulen darstellen, deren schärfere Kanten in einer Richtung gerade, in einer andern schiefwinklig abgestumpft sind. Spec. Gew.: 1,8. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht zum farblosen Glase. Mit Schwefelsäure befeuchtet, färbt es die Flamme grün. In kaltem Wasser kaum löslich, sehr wenig in heißem, die Lösung reagirt alkalisch. Löst sich in Säuren ohne Aufbrausen.

	Berechnung.		
NaO	31,2	8,99	8,8
2 CaO	56,0	16,13	15,9
5BO ³	170,0	48,96	49,5
10HO	90,0	25,92	25,8
NaO,2CaO,BO ³ +10Aq	247,2	100,00	100,0

Diese Substanz stimmt am nächsten überein oder ist vielleicht identisch mit HAYE's Hydroborocalcit oder nach dem Obigen Boronatrocalcit. W.]

C. Metaphosphorsaures Natron (wie es beim Schmelzen des phosphorsauen Natron-Ammoniaks bleibt) löst vor dem Löthrohr den Kalk reichlich auf, deu

kohlensauen mit Brausen. Das in der Hitze klare Glas wird beim Erkalten nur in dem Falle milchig, wenn es mit Kalk gesättigt war. BERZELIUS.

1 Th. *Beinasche* gibt mit 3,8 Th. trockenem kohlensauren Natron in der Glühhitze ein flüssiges Gemisch, welches nach dem Erstarren weißem feinkörnigen salinischen Marmor gleicht, und in der Weifsglühhitze unter Verminderung der Schmelzbarkelt Kohlensäure entwickelt. — Mit 1,9 Th. kohlensaurem Natron gibt sie in der Glühhitze einen weichen Teig, und mit noch weniger kohlensaurem Natron schmilzt sie nicht. BERTHIER.

D. *Schwefel-Calcium-Natrium*. — Beim Weifsglühen von 10 Th. trockenem schwefelsauren Natron mit 25 Th. krystallisirtem Gyps in einem Kohlentiegel erhält man, unter Verflüchtigung eines Theils des Schwefelnatriums, 14,15 Schwefelmetall, aus 26 Proc. Schwefelnatrium und 74 Schwefelcalcium [215] bestehend (vielleicht blofs ein Gemenge der beiden). Rosenrothe, etwas perlgänzende, blasige Masse von körnigem Bruch. Verliert in stärkerer Weifsglühhitze noch mehr Schwefelnatrium und lässt eine dichte körnige Masse. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 245).

E. *Schwefelsaures Natron mit kohlensaurem Kalk*. — 1 At. schwefelsaures Natron mit 1 At. kohlensaurem Kalk, oder auch 1 At. kohlensaures Natron mit 1 At. schwefelsaurem Kalk schmilzt beim Rothglühen ruhig, ohne Gasentwicklung, und gibt beim Erkalten eine weisse, durchscheinende, dichte Masse von etwas krystallisch-körnigem Bruche. Bis zum Weifsglühen erhitzt, verliert dieselbe Kohlensäure und wird zu einem unschmelzbaren Gemenge von ätzendem Kalk und schwefelsaurem Natron. BERTHIER.

F. *Schwefelsaures Kalk-Natron*. — Findet sich als *Glauberit*. — Wasserhelle schiefe rhombische Säulen. Fig. 100, ungefähr; $u : u^1 = 80^\circ 8'$, $i : \text{Kante}$ zwischen u und $u^1 = 111^\circ 13'$; spaltbar nach u und u^1 und besonders nach i . Von 2,73 bis 2,8 spec. Gew. Schmilzt vor dem Löthrohre zur klaren Perle, die sich beim Erstarren trübt. Wird unter Wasser undurchsichtig. BROGNIART (*J. Min.* 23, 5). — Durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk zu gleichen Atomen erhält man eine durchscheinende, dem Chalcodon ähnliche Masse. BERTHIER.

G. *Kochsalz mit kohlensaurem Kalk* zu gleichen Atomen zusammengeschnolzen, liefert eine weisse, durchscheinende Masse von unebenem Bruche, welche, der Weifsglühhitze ausgesetzt, unschmelzbar wird. BERTHIER.

H. 100,8 Th. (1 At.) trockner *Borax* kommt mit 116,1 Th. *Flussspath* in der Weifsglühhitze in nicht ganz dünnen Fluss, und gibt eine dichte Masse von schuppigem Bruch. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 296).

I. 1 At. schwefelsaures Natron kommt mit 1 At. *Flussspath* in der Weifsglühhitze in dünnen Fluss, und gibt eine durchscheinende dichte Masse von krystallisch-körnigem Bruche. — Bei 2 At. *Flussspath* schmilzt das Gemenge etwas weniger gut, und gibt eine ähnliche, aber härtere Masse. BERTHIER.

K. 1 At. Kochsalz kommt mit 1 At. *Flussspath* bei anfangender Weifsglühhitze in dünnen Fluss, unter Aushauchen eines weissen Nebels. Die Masse ist durchscheinend, dicht, von krystallisch-blättrigem Bruche. BERTHIER.

Calcium und Baryum.

A. *Kalk-Baryt*. — Gleiche Theile Kalk und Baryt vereinigten sich in der Hitze zu einem grünlichen Glase, das jedoch Kieselerde aus dem Tiegel aufgenommen hatte. GUYTON-MORVEAU.

B. *Kohlensaurer Kalk-Baryt*. — Findet sich als *Barytocalcit*. — Theils a. schiefe rhombische Säule, $u : u = 106^\circ 54'$; $i : u = 102^\circ 54'$; von 3,646 spec. Gew., BROOKS (*Ann. Phil.* 24, 114); theils b. gerade rhombische Säule, dem Arragonit analog, von 3,7 spec. Gew., also dimorph. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 6, 1; 10, 373).

Berechnung.		CHILDREN.	
BaO,CO ²	98,6	66,35	65,9
CaO,CO ²	50	33,65	33,6
BaO,CO ² + CaO,CO ²	148,6	100,00	99,5

Das Fossil hält 2,3 bis 6,6 Proc. kohlensauren Strontian. JOHNSTON.

[216] C. *Schwefelsaurer Kalk - Baryt* — Findet sich als *Dréelith*. — Kleine stumpfe Rhomboeder; Fig. 141, $r^3 : r^5 = 93$ bis 94° ; spaltbar nach den r -Flächen. Spec. Gew. 3,3, etwas härter als Kalkspath. Ist: $2(\text{BaO},\text{SO}^3) + \text{CaO},\text{SO}^3$. DUFRENOY (Ann. Chim. Phys. 60, 102; auch J. pr. Chem. 7, 165).

D. 1 At. *Schwefelbaryum* gibt mit 1 At. *Flussspath* in der Welfsglühhitze einen weichen Teig, nach dem Erkalten braun, undurchsichtig, dicht, von körnigem Bruche. Dasselbe erhält man mit Schwerspath und Flussspath im Kohlentiegel. BERTHIER.

E. 1 At. *Schwerspath* schmilzt mit 1 At. *Flussspath* unvollkommen, und gibt eine blasige Masse von krystallisch-körnigem Bruche. — Bei 2 At. *Schwerspath* schmilzt das Gemisch vollkommen und gibt eine durchscheinende, dichte Masse, von schwach krystallischem Bruch. BERTHIER. — Schwefelsaurer Baryt vor dem Löthrohr auf der Kohle gibt mit Flussspath ein im geschmolzenen Zustande klares, nach dem Erkalten schmelzweisses Glas. BERZELIUS.

F. 1 At. *Chlorbaryum* schmilzt ziemlich leicht mit 1 oder 2 At. *Flussspath* zusammen, unter Aushauchen saurer Dämpfe. Undurchsichtiger Schmelz von splittigem Bruche. Wasser zieht daraus Chlorbaryum, Flussspath lassend, aber Weingelst zieht aus dem gepulverten Schmelz viel Chlorcalcium, also muss Fluorbaryum gebildet sein. BERTHIER.

Calcium und Strontium.

A. *Kalk - Strontian*. — Gleiche Mengen beider Stoffe schmelzen zu einer weissen, harten, blasigen Fritte zusammen, die einlge Glas- und Schmelz-Körnchen enthält. GUYTON-MORVEAU.

B. *Kohlensaurer Kalk - Strontian*. — Der *Emmonit* hält 82,7 Proc. kohlensauren Strontian auf 12,5 Proc. kohlensauren Kalk. THOMSON (J. pr. Chem. 13, 234).

C. *Schwefelsaurer Strontian* schmilzt mit *Flussspath* vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten schmelzweiss wird. BERZELIUS.

Calcium und Calcium.

A. *Kohlensaurer Kalk* und *Chlorcalcium* zu gleichen Atomen schmelzen sehr leicht in der Rothglühhitze zusammen; in der Welfsglühhitze verliert das Gemisch Kohlensäure und erstarrt. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 38, 253).

[B. *Schwefelcalcium mit Kalkhydrat*. — $\text{CaS} + \text{CaO},\text{HO}$. Nach H. ROSE kann diese Verbindung nicht im Kleinen dargestellt werden, entsteht aber bei der Bereitung der Soda aus schwefelsaurem Natron u. s. w. und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück. (Ann. Pharm. 50, 439. W.)]

C. *Schwefelcalcium mit Chlorcalcium*. — 1 At. schwefelsaurer Kalk gibt, mit 1 At. Chlorcalcium im Kohlentiegel welfsgeglüht, einen halbflüssigen Teig, nach dem Erkalten schwarz, durchscheinend, von sehr krystallischem Bruche, schnell zerfließend. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 43, 303).

D. *Drittel-phosphorsaurer Kalk* mit *Chlorcalcium* oder *Fluorcalcium*. — Der Apatit ist bald *Chlorapatit* $= 3(3\text{CaO},\text{PO}^5) + \text{CaCl}$, bald *Fluorapatit* $= 3(3\text{CaO},\text{PO}^5) + \text{CaF}$, und gewöhnlich ein Gemisch aus beiden. H. ROSE (Pogg. 9, 185). — X-System Gilledrig. Fig. 135, 137, 138, 139, 140 u. a. $p : r = 157^\circ 47' 32''$. HAUY. Spec. Gew. 3,225. MOHS.

Chlorapatit.			Fluorapatit.			H. Rose.
9 CaO	252	48,31	9 CaO	252	49,91}	92,31
3 cPO ⁵	214,2	41,07	3 cPO ⁵	214,2	42,42}	
CaCl	55,4	10,62	CaF	38,7	7,66	
	521,6	100,00		504,9	100,00	100,00

[Chlorapatit kann künstlich bereitet werden, wenn man Chlorphosphordampf über rothglühenden Kalk oder Kreide leitet. Zeigt unter dem Mikroskop die Krystallform des natürlichen. Spec. Gew. 2,98. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 32, 943). L.]

[217] E. Schwefelcalcium mit Fluorcalcium. — 1 At. schwefelsaurer Kalk mit 1 At. Flussspath im Kohlentiegel schmilzt gut und liefert eine weisse, wenig durchscheinende, blasige Masse von krystallisch-körnigem Bruche. BERTHIER.

F. Schwefelsaurer Kalk mit Fluorcalcium. — a. 1 At. schwefelsaurer Kalk auf 2 At. Flussspath: Schmilzt völlig; dichte Masse von unebenem, wenig krystallischen Bruch. — b. Zu gleichen Atomen: Schmilzt leichter; weisse, durchscheinend, besteht aus grossen, sich durchkreuzenden Blättern, mit Räumen, die mit Krystallen besetzt sind. — c. 2 At. schwefelsaurer Kalk auf 1 At. Flussspath: Schmilzt völlig, doch minder leicht, als b. Weisse, wenig durchscheinende, dichte Masse, von glänzendem körnig-blättrigem Bruche. — d. 4 At. schwefelsaurer Kalk auf 1 At. Flussspath. Schmilzt sehr unvollkommen. Weisse, undurchsichtige, sehr blasige Masse von feinkörnigem Bruch. BERTHIER.

Vor dem Löthrohr gehen 7 Th. Gyps mit 4 Th. Flussspath eine im geschmolzenen Zustande durchsichtige, nach dem Erkalten schmelzweisse Masse, die bei längerem Glühen, unter einigem Aufbrausen und Bildung blumenkohlartiger Auswüchse, Schwefelsäure und damit ihre Schmelzbarkheit verliert. BERZELIUS.

Fernere Verbindung des Calciums.

Mit Quecksilber.

SIEBENTES CAPITEL.

M A G N I U M.

BERGMAN de magnesia. *Opusc.* 1, 365.

FOURCROY. *Ann. Chim.* 2, 278.

BERZELIUS. *Gilb.* 40, 255; ferner *Schw.* 31, 258; auch *Ann. Chim. Phys.* 14, 370.

Magnesium, Talcium.

Geschichte. Die kohlensaure Bittererde oder *Magnesia alba* wurde zuerst im Anfange des 18ten Jahrhunderts von Rom aus als Arznei bekannt gemacht; VALENTIN 1707 und SILKVOGT 1709 fanden darauf diese Erde in der Salpetermutterlauge und im Bittersalze; HOFFMANN, BLACK, MARGGRAF und BERGMAN zeigten ihre Verschiedenheiten von der Kalkerde, mit der sie anfangs verwechselt wurde; H. DAVY erhielt aus derselben das Metall, was Bussy noch vollständiger gelang.

Vorkommen. Seltener, als das Calcium; im unorganischen Reiche als Bittererdehydrat, als kohlensaure, boraxsaure, phosphorsaure, schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Bittererde theils in fester Gestalt, theils in manchem Brunnenwasser, und Mineralwasser (mit Inbegriff der Salzsoolen) und im Meerwasser; in mehreren, aus kieselaurer Bittererde und andern kiesel-sauren Salzen bestehenden, Steinen, wie im Seifenstein, [218] Meerschaum, Speckstein, Ophit, Iolith, Anorthit, Hornblende, Asbest, Talk, Augit, Chrysolith, und, in Verbin-

dung mit Alaunerde, im Spinell und Zellanit; im organischen Reiche vorzüglich als kohlensaure, phosphorsaure und organischsaure Bittererde.

Darstellung. 1. Man bringt in den zugeschmolzenen und herabgebogenen kürzern Theil einer 1 Centimeter weiten und 50 Centimeter langen Glasröhre 6 erbsengroße Kugeln von Kalium, und in den längern horizontalen Stücke von Chlormagnium, durch kleine Porcellanstücke getrennt, um ihr Zusammenfließen zu hindern, erhitzt diesen Theil beinahe bis zum Glühen, dann das Kalium bis zum Kochen. Die Kaliumdämpfe bewirken mit dem Chlormagnium heftiges Erglühen, welches sich nach und nach durch die Röhre fortpflanzt. Nach dem Erkalten zieht man aus der Masse durch ausgekochtes kaltes Wasser das Chlorkalium und unzersetzt gebliebene Chlormagnium, und wäscht die Kugeln von Magnium einigemal mit Wasser. Beim Uebergießen mit Wasser entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, von freiem Kalium herrührend; das sich hierbei bildende Kali fällt aus dem Chlormagnium ein wenig Bittererde-Hydrat, welches aber leicht fortzuschlämmen ist. BUSSY (*J. Chim. med.* 6, 141; auch *Schw.* 59, 218; auch *Pogg.* 18, 140). — LIEBIG (*Pogg.* 19, 137) bringt in das zugeschmolzene Ende einer geraden Glasröhre von 3 bis 4 Linien Durchmesser 10 bis 20 erbsengroße Kalium-Kugeln, darüber Chlormagnium in groben Stücken, erhitzt dieses über Kohlen bis zum anfangenden Schmelzen und lässt durch Neigung der Röhre das geschmolzene Kalium durch das Chlormagnium laufen, wo die Zersetzung unter Feuerentwicklung erfolgt. Die durch Waschen der erkalteten Masse erhaltenen kleinen Kugeln vereint er zu einer gröfßern, indem er sie, mit Chlorkalium gemengt, in einem verschlossenen Schmelztiegel bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt. — 2. Man leitet über, in einer Platinröhre glühende Bittererde Kaliumdämpfe, erhitzt den Rückstand gelinde mit Quecksilber, welches das Magnium löst, und von diesem durch Destillation getrennt wird. H. DAVY. — 3. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Baryums nach Weise 1); schwach befeuchtete Bittererde zersetzt sich minder gut, als schwach befeuchtete schwefelsaure Bittererde; das Quecksilber lässt sich vom erhaltenen Amalgam nicht vollständig abdestilliren, weil das Magnium in der Hitze auf das Glas einwirkt. H. DAVY. GAY-LUSSAC u. THENARD gelang nicht die Darstellung des Amalgams auf galvanischem Wege. — 4. Füllt man Glasröhre a und Schale c (App. 8) mit gesättigter Kochsalzlösung und Glasröhre b mit gesättigter Chlormagniumlösung und leitet in a die positive, in b die negative Elektrode einer 20 paarigen Batterie, so setzt sich aus dem Chlormagnium kein Metall an die Kathode ab, aufer wenn es in einer Silberschale bereitet ist und ein wenig Chlorsilber aufgenommen hat. Dann setzt sich unter kaum merklicher Entwicklung von Wasserstoffgas zuerst ein graues Gemisch von Silber und Magnium ab, hierauf reines Magnium in silberweißen Oktaedern. BECQUEREL.

Eigenschaften. Silberweiß, lebhaft glänzend, sehr ductil, zu dünnen Blättchen schmiedbar; bei geringer Hitze schmelzend. BUSSY. Hart, lässt sich hämmern und feilen. LIEBIG. Krystallisirt in Oktaedern. BECQUEREL.

[219]

Verbindungen des Magniums.

Magnium und Sauerstoff.

Bittererde. MgO .

Magniumoxyd, Bittersalzerde, Talkerde, Magnesia, gebrannte Magnesia, Magnesie, Oxyde de Magnesium, Magnesia usta s. calcinata. — [Findet sich in der Natur mit 6 bis 8 Proc. Eisenoxydul verunreinigt als Periklas. L.]

Bildung. Das Metall hält sich an trockner Luft; an feuchter bedeckt es sich langsam und nur oberflächlich mit einer weissen Rinde von Bittererde; in sehr kleinen Stücken an der Luft erhitzt, verbrennt es unter lebhaftem Funkensprühen zu Bittererde; grössere Stücke lassen sich schwierig vollständig verbrennen. BUSSY. Die Verbrennung erfolgt bei der Temperatur, bei welcher Bouteillenglas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze; die Wandungen des Glases überziehen sich mit Bittererde, und der Theil, auf welchem das Metall lag, zeigt einen schwarzen Flecken, nicht durch Kochen mit Säuren zu entfernen, wahrscheinlich von Silicium herrührend. LIEBIG. — Ausgekochtes kaltes Wasser ist ohne Wirkung auf das Magnium; kochendes entwickelt einige Blasen Wasserstoffgas, säurehaltiges löst das Metall leicht unter Wasserstoffgasentwicklung, BUSSY. Auch kochendes Wasser wirkt nicht ein; kalte verdünnte Essigsäure löst das Metall unter Wasserstoffgasentwicklung; Vitriolöl entwickelt damit schwefligsaures und kalte Salpetersäure Stickoxyd-Gas. LIEBIG.

Darstellung. Durch gelindes, aber anhaltendes Glühen der kohlen-sauren Bittererde.

Verunreinigungen. — 1. *Kohlensaure Bittererde.* Wenn nicht lange genug geglüht, oder die gut geglühte Erde lange Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Die mit Wasser befeuchtete Erde zeigt dann beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure Aufbrausen. — 2. *Kalk.* Die Auflösung in Salzsäure, mit Ammoniak neutralisirt, trübt sich mit Klee-säure. — 3. *Schwere Metalloxyde, wie Mangan-oxyd.* Die Lösung in Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt, gibt mit Hydrothionwasser einen Niederschlag. — 4. *Kieselerde.* Bleibt beim Auflösen in Salzsäure zurück. — 5. *Schwefelsaures oder salzsaures Kali oder Natron.* Von unzureichendem Auswaschen der kohlen-sauren Bittererde herrührend. Wasser, mit der Erde gekocht und filtrirt, zeigt die Reactionen der Schwefel- oder Salzsäure und lässt beim Abdampfen einen Salzlückstand.

Eigenschaften. Feines, weisses, sehr voluminöses Pulver. Spec. Gew. 3,200 KARSTEN, 3,07 RICHTER, 2,3 KIRWAN. — Schmilzt nur in den heftigsten Feuergraden, namentlich durch ein mit Sauerstoffgas unterhaltenes Feuer, oberflächlich zu einer porcellanglasurartigen Masse, GUYTON-MORVEAU; sehr schwierig im Knallgasgebläse, unter blassrother Färbung der Flamme, zu einer Fritte, welche Glas gleich Diamant ritzt, CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 421); und im Kreise einer sehr mächtigen Volta-schen Säule. H. DAVY. — [Der Periklas findet sich in dunkelgrünen glasglänzenden regelmässigen Octaedern, von 3,75 spec. Gewicht, Härte 6, vor dem Löthrohr unschmelzbar. L.] — Geruch- und geschmacklos. Verändert einige zarte Pflanzenfarben, z. B. nasses geröthetes Lack-muspapier, nach Art [220] der Alkalien. Nicht ätzend. Färbt sich, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Löthrohr stark geglüht, rosenroth. BERZELIUS.

Berechnung.			HENRY,	GAY-			
			WOLLASTON.	LUSSAC.	BERZELIUS.	HISINGER.	H. DAVY.
Mg	12	60	59,3	59,5	61,29	61,7	66
O	8	40	40,7	40,5	38,71	38,3	34
MgO	20	100	100,0	100,0	100,00	100,0	100

(MgO = 158,35 + 100 = 258,35. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Kalium in der Weissglühhitze. — 2. Durch galvanische Elektricität. H. DAVY. — Setzt man mit Oel gemengte Bittererde dem Knallgasgebläse aus, so erhält man eine Schlacke, die an der Luft zu einem weissen Pulver von Bittererde zerfällt. CLARKE.

Verbindungen. a. Mit Wasser. α. Bittererdehydrat. — Findet sich natürlich. — Geglühte Bittererde erhitzt sich ein wenig mit Wasser. H. DAVY. Ein augenblickliches Befeuchten mit kaltem oder kochendem Wasser reicht hin, um die Bittererde damit zu sättigen. REES. — 1. Man befeuchtet Bittererde mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade. REES. — 2. Man fällt ein in Wasser aufgelöstes Bittererdesalz durch überschüssiges Kali oder Natron, und stift den Niederschlag aus. — Das natürliche blättrig, dem 6gliedrigen X-Systeme angehörend (Fig. 135), von 2,336 spec. Gew. BREWSTER, weich, weiß, perlgläzend, durchscheinend; das künstliche weißes Pulver, oder, wenn es bei 100° getrocknet ist, halbdurchsichtige, zusammenhängende, weiche, sehr spröde Masse. — Verliert sein Wasser noch unter der Glühhitze.

			BERZELIUS.	H. DAVY.	STRO- MEYER.	FYFE.	BRUCE, NUTTAL.	REES.
			künstl.	künstl.	natürl.	natürl.	natürl.	künstl.
MgO	20 69	69,4 bis 70,2	75	68,35	69,75	70	69,52	
HO	9 31	30,6 „ 29,8	25	30,90	30,25	30	30,48	
Eisen- u. Manganoxydul				0,75				
MgO,HO	29 100	100,0 100,0	100	100,00	100,00	100	100,00	

β. Bittererde-Auflösung. — Die Bittererde löst sich in 5142 Th. Wasser von 15,5° FYFE, in 5800 Th. Wasser von 15° O. HENRY (J. Pharm. 13, 2), in 7900 KIRWAN, in 16000 DALTON kaltem Wasser und in 36000 Th. kochendem Wasser. FYFE (Edinb. Phil. J. 5, 305). — [In 55368 Th. Wasser, sowohl kochendem wie von gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung reagirt schwach alkalisch und gibt mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag. FRESENIUS. (Ann. Pharm. 59, 117.) W.] Gegenwart von Kalk, schwefelsaurem Kalk oder schwefelsaurem Kali im Wasser hindert nicht die Lösung der Bittererde in demselben. O. HENRY.

b. Mit den Säuren zu **Bittererdesalzen.** Die Bittererde hat zu den Säuren geringere Affinität, als die 6 feuerbeständigen Alkalien; sie neutralisirt die Säuren noch vollständig. Die Bittererdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie haben einen bitterlichen Geschmack, wenn sie in Wasser löslich sind. Sie verlieren beim Glühen ihre [221] Säure, wenn sie verdampfbar ist, die Schwefelsäure ausgenommen. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Löhrohr stark geglüht, färben sie sich rosenroth, BERZELIUS, phosphorsaure Bittererde färbt sich dabei violett. WITTSTEIN. — Alle nicht in Wasser lösliche Bittererdesalze, z. B. kohlen-, borax-, phosphor- und arsen-saure Bittererde, nur nicht die geglühte metaphosphorsaure Bittererde, lösen sich in Salzsäure. — Die in Wasser aufgelösten Bittererdesalze werden durch Kali und Natron schon in der Kälte in voluminösen Flocken des Bittererdehydrats vollständig gefällt. Der Niederschlag verschwindet bei Zusatz von schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-saurem Ammoniak; auch durch kohlensaures, doch setzt letztere Lösung nach einiger Zeit Krystalle ab. WITTSTEIN. — Wenig Ammoniak trübt nicht die neutralen Bittererdesalze; mehr Ammoniak fällt Bittererdehydrat (nach BERZELIUS in Verbindung mit sehr wenig Säure); aber auch ein großer Ueberschuss von Ammoniak fällt höchstens die Hälfte der Bittererde, FOURCROY (Crell Ann. 1792, 1, 451), denn das gebildete Ammoniaksalz vereinigt sich mit dem noch unzersetzten Bittererdesalz zu einem Doppelsalze, welches weder

durch Ammoniak, noch durch Bittererde eine weitere Zersetzung erleidet. Vgl. (I, 124) und (*Schema* 95). Daher schlägt auch überschüssiges Ammoniak aus einem mit viel Salmiak oder mit viel freier Säure versetzten Bittererdesalze gar nichts nieder, und die Trübung, welche Ammoniak in einem Bittererdesalze bewirkte, verschwindet wieder völlig bei Zusatz von Salmiak. Eine Bittersalzlösung, welche 1 Th. Bittererde auf 4000 Th. Wasser hält, trübt sich noch mit Ammoniak nach einigen Augenblicken. HARTING. — Anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällt die Bittererde in einigen bis 24 Stunden; um so schneller und vollständiger, je concentrirter die Lösung und in je größerer Menge es angewandt wird; und zwar ist der durch wenig kohlensaures Ammoniak erhaltene Niederschlag kohlensaure Bittererde, der durch Ueberschuss desselben erhaltene kohlensaures Bittererde-Ammoniak. GUIBOURT (*J. Chim. med.* 1, 418). 1 Th. anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällt aus 2 Th. Bittersalz die Hälfte der Bittererde, und zwar als kohlensaure; 2 Th. anderthalb-kohlensaures Ammoniak fallen aus 1 Th. Bittersalz sämmtliche Bittererde, und zwar als kohlensaures Bittererde-Ammoniak; dieses ist in Wasser, nicht in wässrigem kohlensauren Ammoniak löslich, und löst sich daher auch in der überstehenden Flüssigkeit in einigen Tagen wieder, wenn diese an der Luft ihr kohlensaures Ammoniak verliert. GUIBOURT. Nach PRAFF fällt anderthalb-kohlensaures Ammoniak die meiste Bittererde, aber nicht alle; nach LONGCHAMP erst am zweiten Tage ein wenig; nach J. DULONG (*J. Pharm.* 11, 406) bewirkt es bei verdünntem Zustande die Fällung viel langsamer, als bei concentrirtem. Einfach-kohlensaures Kali und Natron schlagen aus neutralen Bittererdesalzen in der Kälte nur wenig basisch-kohlensaure Bittererde nieder, sowohl im Ueberschuss des Bittererdesalzes, als des kohlensauren Alkali's wieder löslich, H. ROSE (*Pogg.* 34, 157), während der andere Theil derselben als saures Salz gelöst bleibt; in der Hitze fast alle; jedoch bleibt auch hier nach LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 12, 255; auch *Gilb.* 66, 24) [222] um so mehr gelöst, je mehr kohlensaures, schwefelsaures, salzsaures oder salpetersaures Kali oder Natron die Flüssigkeit enthält, so wie auch beim Erkalten derselben die Menge des Niederschlags wieder abnimmt. Der Niederschlag löst sich leicht in Salmiak, und entsteht daher nicht, wenn das Bittererdesalz mit Salmiak versetzt ist, ausser beim Kochen. — Anderthalb-kohlensaures Natron fällt die hinreichend verdünnten Bittererdesalze nicht in der Kälte, SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 33, 29); es gibt mit Bittersalzlösung erst nach 2 Tagen einen Niederschlag. BOUSSINGAULT. — Zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron bewirken bloß beim Erhitzen Fällung. In der Kälte bleibt die gebildete zweifach-kohlensaure Bittererde in dem entstandenen Alkalisalz gelöst; beim Erhitzen verliert sie Kohlensäure. — Borax fällt die Bittererdesalze bloß in der Wärme. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt in der Kälte bloß mit den concentrirten Lösungen einen Niederschlag; bei größerer Verdünnung erst in der Hitze, ohne dass er beim Erkalten wieder verschwindet. — Fügt man zu dem Gemisch eines verdünnten Bittererdesalzes mit phosphorsaurem Natron ätzendes oder kohlensaures Ammoniak, oder zu dem Gemisch von Bittererdesalz mit Salmiak und Ammoniak phosphorsaures Ammoniak oder Natron, so wird die Bittererde sehr vollständig gefällt, als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches sich nach WOLLASTON besonders an die Stellen des Glasgefäßes krystallisch-körnig anlegt, welche man mit einem Glasstabe gestrichen hat. Eine Bittersalzlösung, die nur $\frac{1}{200000}$ Bittererde hält, gibt mit phosphorsaurem Ammoniak, welches mit Ammoniak versetzt ist, nach 24 Stunden noch einen Niederschlag, wenn letzteres Gemisch sehr concentrirt ist, und in gleicher

Menge zugefügt wird; ist es aber verdünnt und wird in kleiner Menge zugefügt, so zeigt es nicht $\frac{1}{1000}$ Bittererde an. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 50). — Einfach-scheelsaures Natron fällt nur die sehr concentrirte Lösung eines Bittererdesalzes; die verdünntere bleibt auch bei Zusatz von Ammoniak klar. ANTHON. — Kleesäure und zweifach-kleesaures Kali gibt auch mit verdünnten Bittererdesalzen bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, wenn sie weder freie Säure, noch Salmiak enthalten, und wenn die Menge der Kleesäure oder des Sauerkleesalzes nicht zu viel beträgt. Im entgegengesetzten Falle behält das vorhandene oder sich bildende Ammoniaksalz die kleesaure Bittererde gelöst. H. ROSE. — Einfach-Cyan-Eisenkalium gibt nach einiger Zeit einen starken weissen Niederschlag. H. ROSE. — Die Bittererdesalze werden nicht gefällt durch Schwefelsäure und ihre Salze, durch Ueberchlorsäure, Kiesel-Flusssäure, Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, kohlensauen Kalk, Fucus, und Anderthalb-Cyan-Eisenkalium. — Die Bittererde bildet Doppelsalze mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk u. s. w.

- c. Mit einigen Erden zu Steinen und geschmolzenen Massen. —
d. Mit einigen Stoffen des organischen Reichs.

[223]

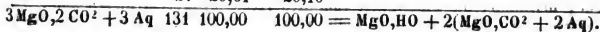
Magnium und Kohlenstoff.

Kohlensäure Bittererde. — Die Bittererde zieht aus der Luft sehr langsam Kohlensäure an. a. *Zweidrittel.* — Man fällt Bittersalz durch sehr vorwaltendes kohlensaures Natron, kocht nur so lange, bis man mit dem Mikroskop wahrnimmt, dass der Niederschlag aus dem flockigen in den feinkörnigen Zustand überzugehen beginnt, wäscht ihn aus, kocht ihn stark mit Wasser, gießt dieses ab, und kocht ihn so noch 2mal mit frischen Wassermengen. — Kleine Körner, denen wenig flockige Masse beigemengt ist. FRITZSCHE (*Pogg.* 37, 310). Der Niederschlag könnte kohlensaures Natron enthalten. BERZELIUS (*Jahresber.* 17, 158).

Berechnung.

FRITZSCH.

3 MgO	60	45,80	47,23
2 CO ²	44	33,59	32,67
3 HO	27	20,61	20,10



b. *Dreiviertel.* — Findet sich als *Hydromagnesit*. — 1. Man fällt schwefelsaure Bittererde in der Hitze durch überschüssiges kohlensaures Kali, und kocht den Niederschlag so lange mit immer neuen Mengen Wassers aus, als dieses noch saure kohlensäure Bittererde auflöst. BERZELIUS. — 2. Man fällt aus einer concentrirten Lösung der kohlensauen Bittererde in wässriger Kohlensäure durch Kochen die kohlensäure Bittererde und kocht den Niederschlag noch 2mal mit frischen Wassermengen aus. FRITZSCHE. — Die natürliche ist kreideartig, die künstliche ein weißes Pulver. — Löst sich nach FRYE in 2493 Th. kaltem, in 9000 kochendem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch. PLEISCHL. Ist in der Kälte löslich in wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, und in wässrigem schwefel-, salz- und salpeter-sauren Kali, und wahrscheinlich noch andern Salzen. Beim Erhitzen der Flüssigkeit fällt es nur zum Theil nieder, beim Erkalten löst es sich wieder auf. LONGCHAMP. Löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-sauren Ammoniak; auch in kohlensaurem, aber diese Lösung setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. WITTSTERN.

Berechnung.			BERZELIUS.	TROLLE- WACHTMEISTER.	KOBELL.
			künstl.	natürl.	natürl.
4 MgO	80	43,96	44,58	42,41	43,96
3 CO ²	66	36,26	35,70	36,82	36,00
4 HO	36	19,78	19,72	18,53	19,68
Kieselerde, Eisenoxyd u. s. w.				2,24	0,36
4 MgO, 3 CO ² + 4 Aq	182	100,00	100,00	100,00	100,00
Auch zu betrachten als MgO, HO + 3(MgO, CO ² + Aq).					

c. *Vierfüntel.* — 1. Man kocht die Krystalle der fünffach-gewässerten einfach-kohlensauen Bittererde mit Wasser. Um die Verbindung frei von aller dreifach-gewässerten einfach-kohlensauen Bittererde zu erhalten, ist es am besten, die Krystalle anhaltend mit Ammoniak-haltendem Wasser zu kochen, unter öfterm Ersetzen des Ammoniaks. — 2. Man kocht anhaltend eine [224] concentrirte Lösung der kohlensauen Bittererde in wässriger Kohlensäure. — Weisses, körniges Pulver. Die Körner zeigen sich unter dem Mikroskop aus concentrischen Schichten einer strahligen Masse zusammengesetzt. FRITZSCHE.

Berechnung.			FRITZSCHE.	BERZELIUS, nach 2)
5 MgO	100	42,92	42,10	42,8 bis 43,2
4 CO ²	88	37,76	36,22	36,5 „ 36,4
5 HO	45	19,32	21,68	20,7 „ 20,4
5 MgO, 4 CO ² + 5 Aq	233	100,00	100,00	100,0 100,0
Lässt sich betrachten als MgO, HO + 4(MgO, CO ² + Aq).				

Magnesia alba.

Wird im Großen durch Fällen der schwefel-, salz- oder salpeter-sauren Bittererde durch kohlensaures Kali oder Natron dargestellt. Hierzu dient eine Auflösung von Bittersalz, so wie einige Mineralwasser (Bitterwasser) und die Mutterlauge des Seewassers, mancher Salzsoolen und manchen Salpeters; doch halten diese meistens zugleich Kalk, der zuvor durch schwefelsaures Kali oder Natron zu fällen ist. — Nach DURAND (*Ann. Chim. Phys.* 54, 312; auch *Ann. Pharm.* 10, 140) mischt man in einer, durch Dampf heizbaren, hölzernen Kufe die Lösung von 100 Th. Bittersalz in 100 Th. Wasser mit einer Lösung von 125 Th. 10fach gewässertem kohlensauren Natron rasch durcheinander, erwärmt auf 80°, um die Kohlensäure zu verjagen, welche Bittererde gelöst erhalten würde, decanthirt die Flüssigkeit vom Niederschlage, wäscht diesen 3mal mit kalkfreiem lauen Wasser durch Subsidiren und Decanthiren, lässt ihn auf großen Leinwandfiltern 24 bis 48 Stunden lang abtröpfeln, füllt mit der feuchten Masse 4eckige Kasten ohne Boden, welche auf einer Platte von Gyps oder Backstein stehen, durch welche das Wasser schnell eingesogen wird, stürzt die Kasten nach einiger Zeit um, dass auch der obere Theil entwässert werde, und trocknet die erhaltenen Stücke in geheizten Kammern.

Die Magnesia alba ist nach BERZELIUS gewässerte dreiviertel-kohlensaure Bittererde, der noch um so mehr gewässerte einfach-saure beigemengt bleibt, je weniger man die Flüssigkeit nach der Fällung kochte. — Nach FRITZSCHE besteht sie ganz oder größtentheils aus vierfüntel-kohlensaurer Bittererde. Auf die Beschaffenheit der Magnesia alba fließen folgende Umstände ein: 1. Verhältniss des Fällungsmittels. Bei Ueberschuss von kohlensaurem Natron hält der Niederschlag etwas von diesem und ist dichter, bei Ueberschuss von schwefel- oder salzsaurer Bittererde hält er etwas Schwefelsäure oder Salzsäure und ist lockerer; kohlensaures Kali kann im Ueberschuss angewandt werden. BERZELIUS. Der Niederschlag wird bei überschüssigen kohlensauen Alkalien nicht so leicht körnig, wie bei überschüssigem Bittersalz. FRITZSCHE. [Bei DURANDS Methode waltet das kohlensaure Natron etwas vor.] — Verdünnung. Je verdünnter die 2 Lösungen, desto lockerer ist der Niederschlag und desto mehr einfach-saures Salz hält er. BERZELIUS. [DURAND wendet im Gegentheil concentrirte Lösungen

an.] — Temperatur: Bei der Fällung in der Kälte hält der Niederschlag am meisten gewässertes einfach-saures Salz; zugleich bleibt, weil sich dieses beim Einwirken des Wassers in basisches und sich lösendes saures Salz zersetzt, viel Bittererde aufgelöst. Durch Erhitzen wird aus dieser Lösung die Kohlensäure verflüchtigt, und die meiste Bittererde gefällt; zugleich wird das übrige einfach-saure Salz im Niederschlage in sich entwickelnde Kohlensäure und in basisches Salz zersetzt. Bei längerem Kochen des Gemisches geht der Niederschlag in $\frac{3}{4}$ -kohlensaures Salz über. Das kalt gefällte Salz ist am lockersten. BERZELIUS. Bei mäßigem Erhitzen, wie dieses gebräuchlich ist, wird der Niederschlag zu $\frac{1}{2}$ -saurem Salz; diesem kann sich jedoch bei fortgesetztem Kochen immer mehr $\frac{3}{4}$ - und $\frac{2}{3}$ -saures [225] Salz beimengen. FRITZSCHE. Durch Gefrierenlassen des noch feuchten Niederschlags macht man ihn am lockersten. BERZELIUS. Die Magnesia alba, mit Wasser angerührt, reagirt schwach alkalisch. PLEISCHL. Sie löst sich leicht in Salmiakwasser; nach dem Erhitzen auf 100° schwächer; die concentrirte Lösung reagirt alkalisch, trübt sich nicht an der Luft oder beim Kochen, wird durch Kali gefällt und entwickelt mit Säuren viel Kohlensäure. A. VOGEL (J. pr. Chem. 7, 455).

Käufliche Magnesia alba.

	KIRWAN.	BERGMAN.	BUTINI.	DALTON. bei 100° getr.	KLAPROTH.	FOURCROY.
MgO	45	45	43	43	40	40
CO ²	34	25	36	40	33	48
HO	21	30	21	17	27	12
	100	100	100	100	100	100

Im Kleinen bereitete. k = kalt gefällt, h = heiß gefällt; B = mit Ueberschuss des Bittererdesalzes, Alk. = mit Ueberschuss des kohlensauren Kali's.

	BUCHOLZ h	k	BERZELIUS h, B	h, Alk.	k, B
MgO	42	33	42,24	43,16	36,40
CO ²	35	32	37,00	36,47	30,25
HO	23	35	20,76	20,37	33,35
	100	100	100,00	100,00	100,00

d. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Magnesit*. — Krystallsystem des Magnesits 3 u. 3gliedrig; stumpfes Rhomboeder. Fig. 141; $r^1 : r^2 = 107^\circ 25'$; $r^1 : r^3$ oder $r^2 : r^3 = 72^\circ 35'$. Spec. Gew. 3,056 Mohs. — Lässt sich als ein Krystallpulver erhalten, welches unter dem Mikroskop die Arragonitform zeigt, wenn man die Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure in der Hitze zur Trockne abdampft. H. ROSE (Pogg. 42, 366). Der gepulverte Magnesit, mit Wasser befeuchtet, wirkt alkalisch auf Lackmus und Veilchen. PLEISCHL (Zettschr. Phys. v. W. 5, 59).

	Magnesit.		KLAPROTH. STROMEYER.	
MgO	20	47,62	48	47,64
CO ²	22	52,38	49	50,75
Wasser u. a. Unreinigkeiten			3	1,61
MgO, CO ²	42	100,00	100	100,00

a. *Dreifach-gewässerte einfach-kohlensaure Bittererde.* —

1. Man lässt die Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure an der Luft verdunsten, BERZELIUS, oder erhält sie längere Zeit bei 50°. FRITZSCHE. — 2. Man setzt die Tafeln des fünffach-gewässerten Salzes in einer Glasröhre dem Sonnenlichte aus, in welchem es 2 At. Wasser verliert. — 3. Man erhitzt sie unter Wasser anhaltend auf 50°, oder kocht sie mit Wasser nur so lange, bis sie undurchsichtig werden und Kohlensäure zu entwickeln beginnen, und überlässt sie dann in der Kälte sich selbst, wo sie in 1 bis 3 Tagen in ein Haufwerk

von Krystallen des dreifach-gewässerten Salzes übergehen. Auch das Wasser, mit welchem man die Tafeln nicht bis zum Kochen, aber bis zur anfangenden Austreibung der Kohlensäure erhitzt, liefert, sofern es einen Theil löst, beim Erkalten Krystalle des Salzes. FRITZSCHE. — 4. Man [226] stellt ein wässriges Gemisch hin von schwefelsaurer Bittererde mit zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron. FOURCROY, V. ROSE. Auch der Niederschlag, welchen einfach-kohlensaures Natron mit Bittersalz erzeugt, verwandelt sich zwischen 0 und $+10^{\circ}$ in einigen Tagen in die Krystalle des dreifach-gewässerten Salzes. FRITZSCHE, SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 596). — Auch das anfangs klare Gemisch von Bittersalz und anderthalb-kohlensaurem Natron gibt nach 2 Tagen dieses Salz als krystallischen Bodensatz. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 285). — Zu Büscheln vereinigte kleine Nadeln; luftbeständig, FRITZSCHE, in trockener Luft verwitternd, BERZELIUS; hart, von schwach alkalischem Geschmack, Veilchensaft grünend. SOUBEIRAN. — Verliert bei gelindem Glühen seine Säure nebst dem Wasser. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser (nach FOURCROY in 48 Th.); die Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure und lässt Magnesia alba fallen. SOUBEIRAN. Die Lösung in kaltem Wasser erfolgt unter Bildung eines sauren Salzes, während $\frac{3}{4}$ -saures ungelöst bleibt; kochendes Wasser löst nichts auf, entwickelt Kohlensäure und lässt $\frac{3}{4}$ -saures Salz. BERZELIUS. Kochendes Wasser ist ohne zersetzende Wirkung. FRITZSCHE (*Pogg.* 37, 304).

	Krystallisirt. SOUBEIRAN.			BER- BUCHOLZ, W. HENRY, ZELIUS. BOUSSINGAULT.	
MgO	20	28,99	29,58	29,6	30
CO ²	22	31,88	31,50	31,5	30
3 HO	27	39,13	38,92	38,9	40
MgO, CO ² + 3 Aq	69	100,00	100,00	100,0	100

β. Fünffach-gewässerte. — Eine concentrirte Lösung der kohlensauren Bittererde in wässriger Kohlensäure im leicht bedeckten Gefäße des Winters hingestellt, setzt um so weniger Krystalle von 3fach- und um so mehr von 5fach-gewässertem Salz ab, je niedriger die Temperatur. — Durchsichtige tafelförmige Krystalle. FRITZSCHE. X-System 2 u. 1gliedrig. Fig. 116; $l : u$ oder $u^1 = 102^{\circ}$; $l : a = 120^{\circ} 30'$; $u : u^1 = 86^{\circ} 30'$; $u : t = 133^{\circ} 15'$; $u : m = 136^{\circ} 45'$. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 375). — Die Krystalle verlieren an der Luft sehr langsam 2 At. Wasser und werden undurchsichtig; schneller im Sonnenlicht; unter heifsem Wasser, schon bei 50° werden sie undurchsichtig, zu Salz d, α, unter Entwicklung von Kohlensäure; kocht man so lange, als diese stattfindet, so verwandeln sich die Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form in eine weiße lockere Masse von $\frac{4}{5}$ -saurem Salz, oft noch mit Krystallen von d, α gemengt. FRITZSCHE.

	Krystallisirt.		FRITZSCHE.
MgO	20	22,99	23,70
CO ²	22	25,29	25,39
5 HO	45	51,72	50,91
MgO, CO ² + 5 Aq	87	100,00	100,00

[227] e. Zweifach. — Magnesia alba, mit wässriger Kohlensäure geschüttelt, bildet eine bitterlich schmeckende, alkalisch reagirende Lösung. BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 263). Auch bei großem Ueberschuss von

Kohlensäure, so wie auch nach dem Kochen, wirkt die Lösung alkalisch auf Fernambuk, Curcuma und Rhabarber, PRAFF (*Schw.* 35, 428); auch bläut sie geröthetes Lackmus, PRKISCHL, GM.; nach BERTHOLLET grünt sie Veilchen, röthet dagegen Lackmus. — Die gesättigte Lösung hält genau 2mal so viel Kohlensäure, als das einfach-saure Salz. SOUBEIRAN. — Sie trübt sich bei 75° und klärt sich in der Kälte wieder, BERTHOLLET; sie setzt beim Erhitzen, schon bis 50°, dreifach-gewässertes einfach-saures Salz ab, BERZELIUS, FRITZSCHE; dessgl. beim Abdampfen im Vacuum, wobei die Hälfte der Kohlensäure entweicht. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 598).

Magnium und Boron.

Boraxsaure Bittererde.

a. *Drittel.* — 1. Man fällt kochende Bittersalzlösung durch kochende Boraxlösung, und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. — 2. Man kocht die Lösung des boraxsauren Bittererde-Natrons in kaltem Wasser. WÜHLER. Man kocht längere Zeit, filtrirt heils, wäscht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag mit kaltem Wasser, weil kochendes einen Theil der Säure entziehen würde, und trocknet ihn in der Evaporationsglocke über Vitriolöl. RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, 445). — Im frisch-gefallten Zustande gallertartig, nach dem Trocknen weifs, erdig. WÜHLER. — Das Salz löst sich ein wenig in kaltem Wasser; die Lösung reagirt alkalisch, trübt sich beim Kochen und lässt beim Verdunsten einen durchsichtigen Firniss. Durch längeres Kochen mit viel Wasser oder Waschen mit kochendem Wasser wird dem Salze wenigstens ein Theil der Boraxsäure entzogen; der Rückstand trocknet zu einer weissen Masse ein, nicht in kaltem Wasser löslich, an der Luft Kohlensäure anziehend. WÜHLER (*Pogg.* 28, 525).

	Geglüht. RAMMELSBERG.				Gewässert. RAMMELSBERG.		
2 MgO	60	63,29	61,84	3 MgO	60	34,13	32,42
BO ³	34,8	36,71	38,16	BO ³	34,8	19,80	20,62
				9 HO	81	46,07	46,96
3 MgO, BO ³	94,8	100,00	100,00	+ 9 Aq	175,8	100,00	100,00

b. *Einfach?* — Ein wässriges Gemisch aus Bittersalz und Borax (bis zur Trübung erhitzt und durch Abkühlen wieder geklärt), einige Monate zum Theil unter 0° hingestellt, liefert zu Büscheln vereinigte, wasserhelle, lange, feine Krystallnadeln. Dieselben werden beim Erhitzen milchweifs und zerfallen bei völliger Entwässerung; lösen sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser, aber leicht in Salzsäure; aus der Lösung in warmer concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten Boraxsäure, aus der in verdünnter [228] fällt Ammoniak das Salz wieder in feinen Nadeln. — Die Krystalle halten 16,67 Bittererde, 25,00 Boraxsäure und 58,33 Wasser. WÜHLER.

c. *Vierdrittel.* — Findet sich als *Boract.* — Wasserhelle Würfel nebst Dodekaeder-Flächen und Tetraeder-Flächen (*Fig.* 17). Spec. Gew. 2,955 RAMMELSBERG; härter als Feldspath. — Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle schwierig zu einer klaren gelblichen Perle, die beim Erkalten zu einer krystallischen, schmelzweissen, mit Nadeln bedeckten Masse erstarrt. BERZELIUS. Nicht in Wasser, langsam in Säuren löslich.

	RAM-						
	Boracit.		ARFVEDSON.		MELLSBERG.	STROMMYER.	PPAFF.
3 MgO	60	30,12	30,3	30,75	33	36,3	
4 BO ³	139,2	69,88	69,7	69,25	67	63,7	
3 MgO,4BO ³	199,2	100,00	100,0	100,00	100	100,0	

Lässt sich betrachten als 2 MgO,BO³ + MgO,2BO³. BERZELIUS.

Löst sich betrachten als 2 MgO,BO³ + MgO,2BO³. BERZELIUS.

d. *Dreifach*. — Man kocht überschüssiges Bittererdehydrat oder *Magnesia alba* mit Boraxsäure und Wasser, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — Körnige Krystalle, WÖHLER, Krystallrinden, RAMMELSBERG. — Reagirt alkalisch. Verliert beim Glühen Wasser mit etwas Boraxsäure und lässt eine geschmolzene schwammige Masse. Theilt kochendem Wasser reine Boraxsäure mit, während Bittererdehydrat zu bleiben scheint. Löst sich in kaltem Wasser langsam, aber ziemlich reichlich; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen und wird blofs in concentrirtem Zustande durch Ammoniak gefällt. WÖHLER (*Pogg.* 28, 527). Löst sich in 75 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
MgO	20	10,62
3 BO ³	104,4	55,41
8 HO	64	33,97
MgO,3BO ³ + 8 Aq	188,4	100,00

e. *Sechsfach*. — Bildet sich bisweilen bei der Bereitung von d mit *Magnesia alba*, neben d, als ein körniges Pulver. Sintert beim Glühen zu einer porcellanartigen Masse zusammen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, 445). Sechsfach-boraxsaures Kali fällt nicht die Bittererde-salze. LAURENT.

	Berechnung.	RAMMELSBERG.
MgO	20	5,12
6 BO ³	208,8	53,43
18 HO	162	41,45
MgO,6BO ³ + 18 Aq	390,8	100,00

Magnium und Phosphor.

A. *Unterphosphorigsaure Bittererde*. — Man kocht unterphosphorigsauren Kalk längere Zeit mit klee-saurer Bittererde und Wasser, und dampft das Filtrat ab. — Große [229] regelmässige Oktaeder, ziemlich hart. — Sie verwittern in trockner Luft. Geben im Feuer viel Wasser nebst leichtentzündlichem Phosphorwasserstoffgas und lassen einen röthlichen Rückstand. Die Krystalle, mit Salpetersäure digerirt und abgedampft, lassen 69,11 Proc. einfach-phosphorsaure Bittererde. H. ROSE (*Pogg.* 12, 85).

	Krystallisirt.	H. ROSE.
MgO	20	15,22
PO	39,4	29,99
8 HO	72	54,79
MgO,2HO,PO + 6 Aq	131,4	100,00

B. *Phosphorigsaure Bittererde*. — Bittersalz wird durch phosphorigsaures Ammoniak nicht gefällt. — Man kocht *Magnesia alba* mit sehr verdünnter phosphoriger Säure und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. — Krystallrinde. — Liefert, in einer Retorte geglüht, neben viel Wasser, anfangs ziemlich reines, später Phosphor-haltendes Wasserstoffgas, zeigt bei seiner Umwandlung in phosphorsaures Salz

eine lebhafte Feuererscheinung, und lässt 45,9 Proc. phosphorsaure Bittererde, durch Phosphoroxyd geröthet. — Löst sich schwierig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 9, 28).

C. *Gewöhnlich phosphorsaure Bittererde.* — a. *Drittel.* — Findet sich in kleiner Menge in Pflanzen, wie Getraldesamen, und in Thierkörpern, wie Knochen, Blasensteinen und Bezoaren. — Man fällt Bittersalz durch drittel-phosphorsaures Natron. — Der bei 100° getrocknete Niederschlag hält noch 5 At. Wasser. Auch nach dem Weisßglühen (wodurch ein klares Glas entsteht) ist das Salz leicht in Säuren löslich. GRAHAM.

Geglüht.			Bei 100° getrocknet.		
3 MgO	60	45,66	3 MgO	60	34,01
cPO ⁵	71,4	54,34	cPO ⁵	71,4	40,48
			5 HO	45	25,51
3MgO,cPO ⁵	131,4	100,00	+ 5Aq	176,4	100,00

b. *Halb.* — 1. Eine Lösung von 2 Th. Bittersalz in 32 Th. Wasser, mit einer Lösung von 3 Th. gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron in 32 Th. Wasser gemischt, setzt in 24 Stunden das Salz in Nadeln ab. FOURCROY, RIFFAULT, GRAHAM. — 2. Die Lösung von Bittererde in Phosphorsäure, BERGMAN, oder das Gemisch von essigsaurer Bittererde mit Phosphorsäure, BERZELIUS, langsam verdunstet, liefert ebenfalls Krystalle. — Kleine 6seitige Säulen und Nadeln, von schwach kühlendem und süßlichem Geschmack. FOURCROY. — Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Bei 100° verlieren sie 8 At. Wasser; bei 176° noch 6 At. weiter; bei stärkerer Hitze das 15te Atom, welches als Basis fungirte. Der Rückstand, stark rothgeglüht [halb-pyrophosphorsaure Bittererde?], zeigt sich in Säuren unlöslich. GRAHAM. Nach stärkerem Glühen bleibt ein [230] durchsichtiges Glas. FOURCROY. — Bei mehrtägigem Zusammenstellen mit kaltem Wasser löst sich 1 Th. krystallisirtes Salz in 322 Th. kaltem Wasser; die Lösung trübt sich bei 49° und erscheint bei 100° milchig durch Abscheidung eines Theils des Salzes im unveränderten, jedoch sehr voluminösen, nicht krystallischen Zustande; so dass die kochende Lösung blofs noch 1 Th. Salz auf 498 Th. Wasser hält. Beim Erkalten löst sich ein Theil des gefällten Salzes langsam wieder auf. GRAHAM. Nach RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* 19, 90) zersetzt kochendes Wasser das Salz in ein sich lösendes saureres und in ein zurückbleibendes basischeres. [SCHAFER fand, dass der basische Rückstand, welcher zurückbleibt wenn das halbsaure Salz mit kochendem Wasser behandelt wird, solange das Filtrat noch sauer ist, aus 3MgO, PO⁵, 2HO + 5HO besteht, wie auch RAMMELSBERG (s. oben) beobachtete; die saure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, gab eine sehr saure Masse, die durch Weingeist in ein basisches Salz und freie Phosphorsäure zerlegt wurde, welche einen Theil des unzersetzten Salzes aufgelöst enthält. W.] — In Wasser, welches eine Spur Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Klee- oder Essig-Säure hält, ist das Salz viel löslicher, und diese Lösung trübt sich nicht beim Kochen. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 2, 20; ferner *Ann. Pharm.* 29, 24).

Ohne Krystallwasser.			Krystallisirt, nach GRAHAM. RIFFAULT.			
2 MgO	40	33,21	2 MgO	40	16,23	46,98
cPO ⁵	71,4	59,30	cPO ⁵	71,4	28,98	
HO	9	7,49	HO	9	3,65	53,02
			14 Aq	126	51,14	
2 MgO, HO, cPO ⁵	120,4	100,00	+ 14 Aq	246,4	100,00	100,00

D. Halb-pyrophosphorsaure Bittererde. — Bleibt nach dem Schmelzen des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks als durchsichtiges Glas. Halb-pyrophosphorsaures Natron fällt aus Bittersalz erst bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak halb-pyrophosphorsaure Bittererde, nur eine Spur Ammoniak haltend, in überschüssigem kohlensauren Ammoniak ziemlich leicht löslich. WACH (*Schw.* 59, 297). [Der Niederschlag ist dem Alaunerdehydrat ähnlich. Wird seine Lösung in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser gekocht, so erhält man es als krystallinisches Pulver. (SCHWARZENBERG.)

			SCHWARZENBERG.	
Berechnung			amorph	krystallisirt
2 MgO	40,0	35,9	35,61	35,8
PO ⁵	71,4	64,1	63,57	63,9
2MgO, PO ⁵	111,4	100,00	99,18	99,7 W.]

E. Metaphosphorsaure Bittererde. — *Hexametaphosphorsaure.*
1. Metaphosphorsaures Natron gibt mit essigsaurer, nicht mit schwefelsaurer Bittererde einen weichen klebrigen Niederschlag. GRAHAM.

[2. Das Salz entsteht auch wenn man kohlensaure Bittererde in einem Ueberschuss von verdünnter Phosphorsäure auflöst, die Lösung zur Trockne verdampft, und den Rückstand auf 316° erhitzt.

Berechnung			MADDELL.
MgO	20,0	22,453	22,470
PO ⁵	71,4	77,547	77,424
MgO, PO ⁵	91,4	100,000	99,894

MADDELL (*Mem. Chem. Soc.* 3, 273. 1848) W.]

[*Dimetaphosphorsaure.* Man versetzt eine concentrirte Lösung von dimetaphosphorsaurem Ammoniak mit einem Ueberschuss von Chlormagnium. Das Salz entsteht nach einiger Zeit als Krystallkruste an den Wänden des Gefäßes. Zusatz von wenig Weingeist beschleunigt die Krystallbildung; durch größere Mengen von Weingeist wird das Salz als Syrup abgeschieden, der erst später erstarrt. — Unlöslich in Wasser. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 259). L.]

Magnium und Schwefel.

A. Schwefel-Magnium. — Das Magnium lässt sich nicht mit dem Schwefel zusammenschmelzen. LIEBIG. — 100 Th. entwässertes Bittersalz, im Kohlentiegel weiß geglüht, lassen 39,5 Th. zerreiblichen weißen Rückstand, welcher in 100 Th. 78,0 Bittererde, 7,2 Magnium und 12,0 Schwefel enthält, und als ein Gemenge von Bittererde und Schwefelmagnium zu betrachten ist. Kochendes Wasser nimmt hieraus [Zweifach-]Hydrothion-Bittererde auf, und lässt Bittererde zurück. Mit Kohle gemengtes Bittersalz liefert beim Glühen sehr wenig Schwefelmagnium, fast bloß Bittererde. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 236).

Gewässertes Schwefelmagnium oder Einfach-Hydrothion-Bittererde. — Fällt nieder beim Verdunsten der wässrigen Zweifach-Hydrothion-Bittererde im luftleeren Raume, oder beim Vermischen derselben mit Zweifach-Hydrothion-Kali [231] in concentrirtem Zustande, sofern letzteres Salz ersterem Wasser entzieht, oder beim Vermischen von concentrirter salzsaurer Bittererde mit concentrirtem Zweifach-Hydrothion Kali, immer unter Entweichen von Hydrothiongase. — Grau-

liche, schleimige Masse, in Säuren unter Entwicklung von Hydrothion löslich. BERZELIUS.

B. *Wässriges Hydrothion-Schwefelmagnium*, oder *Zweifach-Hydrothion-Bittererde*. — 1. In Wasser vertheiltes Bittererdehydrat löst sich beim Durchleiten von Hydrothiongas langsam aber reichlich zu dieser Verbindung auf. — 2. Dieselbe Lösung, zugleich ein Alkalisalz haltend, entsteht beim Vermischen eines Bittererdesalzes mit Zweifach Hydrothion-Alkali in verdünntem Zustande. Bei zu wenig Wasser kann die Verbindung nicht bestehen und zerfällt in niederfallende Einfach-Hydrothion-Bittererde und freies Hydrothion. — Die Lösung 1) zerfällt beim Verdunsten im Vacuum oder in Wasserstoffgas, so wie beim Vermischen mit concentrirtem Zweifach-Hydrothion-Kali in Hydrothiongas und niederfallende Einfach-Hydrothion-Bittererde; beim Kochen verliert sie alles Hydrothion und lässt Bittererdehydrat fallen. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 442).

C. *Unterschwefligsaure Bittererde*. — Durch Kochen der wässrigen schwefligsauren Bittererde mit Schwefelblumen. HERSCHEL. Das Filtrat, über Vitriolöl verdunstet, liefert kleine wasserhelle rectanguläre Säulen, mit Flächen des Rhombenoktaeders zugespitzt, die Endkanten abgestumpft. Sie sind luftbeständig, verlieren bei 170° ungefähr die Hälfte ihres Wassers, zersetzen sich bei stärkerm Erhitzen unter Schmelzung und Entwicklung von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure, und lassen nach dem Glühen 30,75 Proc. weißse halbgeschmolzene Masse, aus schwefligsaurer, schwefelsaurer und reiner Bittererde bestehend. — Leicht in Wasser löslich; aus der concentrirten Lösung durch Weingeist als ölige Flüssigkeit fällbar. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 303).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
MgO	20	16,40	16,82
S ² O ³	48	39,34	39,23
6 HO	54	44,26	43,95
MgO, S ² O ³ +6Aq	122	100,00	100,00

D. *Schwefligsaure Bittererde*. — Weißes Pulver, aus der Auflösung in wässriger schwefliger Säure beim Verdampfen in Tetraedern krystallisirend [(in rhombischen Säulen — MUSPRATT) W.], von erdigem, hintennach schwefligen Geschmacke. — Enthält 16 Bittererde, 39 schweflige Säure und 45 Wasser (3 At. Wasser. MUSPRATT). — Wird in der Hitze weich, verliert anfangs das Wasser, dann die Säure; wird an der Luft allmählig schwefelsaurer und damit undurchsichtig. — Löst sich in 20 Th. kaltem und weniger heißem Wasser auf. FOURCROY u. VAUQUELIN.

[232] E. *Unterschwefelsaure Bittererde*. — Durch Fällen des unterschwefelsauren Baryts mit Bittersalz. — Undeutliche 6seitige Säulen, von sehr bitterm Geschmack, luftbeständig. Schmelzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser und lassen nach dem Glühen 40,775 Proc. schwefelsaure Bittererde. Lösen sich in 0,85 Th. Wasser von 13°; die Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen. HEEREN.

	Krystallisirt.	HEEREN.	
MgO	20	13,70	13,87
S ² O ⁵	72	49,31	48,44
6HO	54	36,99	37,69
MgO, S ² O ⁵ +6Aq	146	100,00	100,00

F. Schwefelsaure Bittererde. — **a. Einfach.** — *Bittersalz, Seidschützer, Seidlitz, Epsomer Salz; Sal amarum, anglicum, catharticum.* — Findet sich krystallisirt; ferner in den Bitterquellen, in einigen Salzquellen und im Meerwasser; wittert aus manchen Mauern und Gestelnen aus. vgl. STROMAYER u. HAUSMANN (*Schw.* 69, 256). — Bittererde, mit rauchendem Vitriolöl zusammengebracht, vereinigt sich mit ihm unter Erglühen.

Darstellung. 1. Durch Abdampfen des Bitterwassers. — 2. Aus der Mutterlauge des Seewassers und mehrerer Salzsoolen und manchen Alauns. Die in ersteren enthaltene salzsaure Bittererde wird durch Destillation mit Schwefelsäure, unter Gewinnung von Salzsäure, ebenfalls in schwefelsaure Bittererde umgewandelt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 35, 111). — 3. Man löst natürliche kohlensaure Bittererde in verdünnter Schwefelsäure. Hierzu dient sowohl die als Magnesit vorkommende reinere kohlensaure Bittererde, vgl. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 1), als auch der kohlensaure Bittererde-Kalk, wie Dolomit u. s. w. Dieser wird geglüht, mit Wasser gelöscht und nur mit halb soviel Holzeisig oder Salzsäure behandelt, als zur Lösung des Ganzen nöthig ist. Hierdurch wird vorzugsweise der Kalk entzogen, und der gewaschene Rückstand, aus Bittererde bestehend, wird mit Schwefelsäure oder Eisenvitriol behandelt. HENRY (*Ann. Chim. Phys.* 6, 86). — 4. Magnetkies haltender Serpentin wird geröstet und ausgelaugt. Man röstet den Serpentin des Monte Ramasso bei Genua, welcher Magnetkies und Kupferkies eingesprenkt enthält, mit Holz geschichtet, in Gruben oder Oefen, setzt ihn unter öfterm Befeuchten mit Wasser einige Monate der Luft aus, wobei das Bittersalz auswittert, laugt aus, fällt aus dem Filtrat das Kupfer durch Eisen, dann das Eisen durch eine gerade hinreichende Menge von gebranntem Dolomit, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. MOJON, HOLLAND (*Ann. Chim. Phys.* 4, 429). — **Reinigung.** Durch längeres gelindes Glühen, Auflösen in Wasser, Kochen mit gebrannter Bittererde, Filtriren und Krystallisiren.

Verunreinigungen. 1. *Schwefelsaures Natron.* Die Lösung, mit Barytwasser gefällt, das Filtrat durch kohlensaures Ammoniak vom Baryt befreit, hierauf das Filtrat abgedampft, lässt kohlensaures Natron. Oder: Die kalte Lösung, mit kohlensaurem Baryt geschüttelt, wird stark alkalisch. KÖLLIKER. Oder: Das getrocknete Salz, mit $\frac{1}{2}$ Th. Kohle geglüht, tritt an Wasser Schwefelnatrium ab. PAGENSTECHER. — 2. *Salzsaure Bittererde.* Neigung, an der Luft feucht zu werden; Fällung des sehr verdünnten salpetersauren Silberoxyds. — 3. *Schwefelsaures Manganoxydul.* Die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung, in einem lufthaltenden verschlossenen Gefäße aufbewahrt, setzt braunes Manganoxydhydrat [233] ab; dessgl. nach dem Durchleiten von Chlor bei Zusatz von zweifach-kohlensaurem Kali. — 4. *Schwefelsaures Eisen-Oxydul* oder -Oxyd. Fällung durch Hydrothion-Ammoniak, und übrige Reactionen des Eisens. — 5. *Schwefelsaures Kupferoxyd.* Bräunung mit Hydrothion.

Durch Glühen der Krystalle erhält man eine weisse, undurchsichtige Masse, von 2,6066 KARSTEN spec. Gew., in starker Glühhitze schmelzend, von bitterem Geschmacke. Bläut nach PLEISCHL geröthetes Lackmus. — Hält mäßige Glühhitze ohne Zersetzung aus. Bei 3stündigem starken Rothglühen verliert es $\frac{1}{4}$ der Säure und wird dadurch zum Theil unlöslich in Wasser; nach noch längerem Glühen zeigt es sich nicht mehr in Wasser, aber in Salzsäure löslich mit dem Geruch nach Hydrothion. DAUBENY (*Edinb. Phil. J.* 7, 111). [Dieser Geruch lässt vermuthen, dass vom Feuer aus eine reducirende Materie eingewirkt und nicht die Hitze allein die Schwefelsäure verflüchtigt hat.] — Beim Rothglühen des trocknen Bittersalzes mit Kohle erhält man, neben etwas Schwefel, ungefähr 1 Maass kohlensaures Gas auf 2 M. schwefligsaures Gas, während Bittererde bleibt, frei von Schwefelmagnium, GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 68); beim Weissglühen entsteht zugleich etwas Schwefelmagnium. BERTHIER (II, 214). — Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus seiner wässrigen Lösung durchscheinende, sich rasch absetzende Körner,

67,5 Proc. Erde, 1,6 Schwefelsäure und 30,9 Wasser haltend. **BERZELIUS**. — Das Bittersalz tritt an wässrige Salzsäure keine Bittererde ab, und krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten der salzsauren Lösung unverändert. **KANE**. — Die wässrige Lösung zersetzt sich durch doppelte Affinität mit salzsaurem Ammoniak und mit salzsaurem oder salpetersaurem Kali; das gebildete schwefelsaure Alkali vereinigt sich dann mit unzersetztem Bittersalz zu einem Doppelsalze. **KARSTEN**. Die reciproke Affinität mit Kochsalz, je nach der Temperatur: (I, 123). — Das frischbereitete Gemenge von krystallisirtem Bittersalz und zweifach-kohlensaurem Natron löst sich in Wasser ohne Trübung; aber das zuvor einige Monate aufbewahrte unter Abscheidung von kohlensaurer Bittererde **PLANCHE** (*J. Pharm.* 12, 131).

	HENRY.		GAY-LUSSAC.		BERZELIUS.		WENZEL.		KIR- WAN.
Geglüht.					früher	später			
MgO	20	33,33	32,14	33 bis 33,1	33,36	34	35,5		36,68
SO ³	40	66,67	67,86	67 „ 66,9	66,64	66	64,5		63,32
MgO, SO ³	60	100,00	100,00	100	100,0	100,00	100	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das geglühte Bittersalz erhitzt sich stark beim Zusammenbringen mit Wasser. **RICHTER**. Es zieht an der Luft langsam Wasser an. 100 geglühtes Bittersalz nahmen im Junl in 10 Tagen 103,05 Th. Wasser (7 At.) aus der Luft auf, dann nichts mehr. **BLÜCHER**.

α. Einfach-gewässertes. — Durch Erhitzen des krystallisirten Bittersalzes an der Luft auf 132°. Erst bei 210 bis 238° entweicht dieses 1 At. Wasser, welches **GRAHAM** vom Krystallwasser als *salinisches* unterscheidet.

β. Zweifach-gewässertes. — Durch Trocknen des krystallisirten Bittersalzes im Vacuum über Vitriolöl bei 100°. Bei 22° im Vacuum oder bei 100° in der Luft bleiben etwas mehr als 2 At. Wasser zurück. **GRAHAM** (*Phil. Mag.* J. 6, 422).

γ. Sechsfach-gewässertes. — Schiefst beim heißen Abdampfen der Lösung bis zur Krystallhaut und längerem Hinstellen [234] in der Wärme an. Trübe Krystalle, denen des Boraxes ähnlich, nur mit andern Winkeln. **HÄIDINGER** (*Pogg.* 6, 191). Die Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes, allmählig erhitzt, verwandeln sich bei 52° auf einmal unter Verlust von 1 At. Wasser in ein undurchsichtiges Aggregat von kleinen, von Außen gegen den Mittelpunkt convergirenden Säulen des Salzes **γ**. **MITSCHERLICH**. Hiernach findet die (I, 97) nach **MITSCHERLICH**s früherer Angabe beschriebene Dimorphie nicht statt; der Wassergehalt ist ein verschiedener.

Berechnung.		
MgO	20	17,54
SO ³	40	35,09
6HO	54	47,37
MgO, SO ³ + 6Aq	114	100,00

δ. Siebenfach-gewässertes. — Die gewöhnliche Form, in welcher das Bittersalz erscheint. — Schiefst beim Abkühlen einer nicht zu gesättigten warmen Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten derselben an. — Wasserhelle Säulen und Nadeln des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 71 u. 72. $u^1: u = 90^\circ 30'$; $u^1: t = 134^\circ 45'$; $u^1: a^1 = 129^\circ$; y oben: y unten ungefähr $= 120^\circ$. Spaltbar nach t . **BROOKE** (*Ann. Phil.* 22, 40). Spec. Gew. 1,751 **MOHS**, 1,674 **KOPP**. — Verwittert bloß an warmer trockner Luft ein wenig; schmilzt bei gelindem Erwärmen und trocknet dann ein.

	Krystallisirt.		LONG- CHAMP.	GAY- LUSSAC.	WEN- ZEL.	KIRWAN.	MITSCHE- RLICH.
MgO	20	16,26	13,25	16,04	16,86	17,00	48,8
SO ³	40	32,52	33,75	32,53	30,64	29,35	
7HO	63	51,22	53,00	51,43	52,50	53,65	
MgO, SO ³ + 7Aq	123	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

HENRY. A. VOGEL. MOJON. BERGMAN. DALTON. BERZELIUS.						
natürl.						
MgO	}	48,473	18	19	19	19,07
SO ³			33	32	33	38,15
HO		51,527	48	49	48	42,78
		100,000	99	100	100	100,00

Wahrscheinlich beziehen sich mehrere der zuletzt aufgeführten Analysen auf das 6fach-gewässerte Salz.

ε. *Zwölffach-gewässertes*. — Die gesättigte Bittersalz-Lösung zerfällt unter 0° in Eis und in Krystalle, die man beim langsamen Aufthauen des Eises bei 0° für sich erhält. Sie sind, im Kleinen erhalten, undurchsichtig, im Großen erhalten, durchsichtig. Ueber 0° verwandeln sie sich unter Abscheidung von Wasser und Beibehaltung ihrer Form in undurchsichtiges 7fach-gewässertes Salz. FRITZSCHE (*Pogg.* 42, 577).

Berechnung.		FRITZSCHE	
MgO, SO ³	60	35,71	36,13
12HO	108	64,29	63,87
MgO, SO ³ + 12 Aq	168	100,00	100,00

Das geglühte Bittersalz löst sich sehr langsam in Wasser, zuvor zu einem zarten Pulver zerfallend; das krystallisirte rasch. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 25,76 Th. [235] trocknes Salz, und für jeden Grad darüber 0,47816 Th. weiter. GAY-LUSSAC. 1 Th. 7fach-gewässertes Salz löst sich in 0,799 Th. Wasser von 18,75° zu einer Flüssigkeit von 1,2932 spec. Gew. Die bei 8° gesättigte Lösung hat 1,267 spec. Gew. ANTHON. — Das Bittersalz löst sich viel rascher und reichlicher in wässriger Salzsäure, als in Wasser, zu einer dicklichen wasserhellen Flüssigkeit. RICHTER (*Stöchiom.* 2, 245.)

Gehalt der wässrigen Lösung an 7fach-gewässertem Bittersalz, bei 15°, nach ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 3).

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,270	47,36	1,150	28,57	1,107	20,63	1,055	10,71
1,250	44,44	1,147	28,05	1,104	20,00	1,050	9,91
1,230	41,17	1,145	27,53	1,101	19,35	1,046	9,09
1,207	37,50	1,143	27,01	1,098	18,69	1,043	8,25
1,174	33,33	1,140	26,47	1,095	18,03	1,039	7,41
1,172	32,88	1,137	25,92	1,091	17,35	1,034	6,54
1,170	32,43	1,134	25,37	1,088	16,66	1,029	5,66
1,168	31,97	1,131	24,81	1,084	15,96	1,024	4,76
1,166	31,51	1,128	24,24	1,080	15,25	1,020	3,84
1,164	31,03	1,124	23,66	1,075	14,52	1,016	2,91
1,161	30,55	1,120	23,07	1,072	13,79	1,010	1,96
1,158	30,06	1,117	22,48	1,068	13,04	1,006	0,99
1,155	29,57	1,114	21,87	1,064	12,23		
1,153	29,07	1,111	21,26	1,059	11,50		

G. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmagnium* und *Hydrothiocarbon-Bittererde*. — Man fällt den Hydrothiocarbon-Baryt durch schwefelsaure Bittererde, und dampft das Filtrat im luftleeren Raume ab; auf seiner Oberfläche erzeugt sich eine Haut, und etwas Schwefelkohlenstoff verdampft. — Das trockne Salz ist blasscitronengelb, nicht krystallisch. Hiervon löst kaltes Wasser nur einen Theil, eine tiefgelbe Farbe und einen pfefferartigen Geschmack annehmend. Das Unlösliche

ist ein *basisches Salz*, welches sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Zurücklassung von kohlensaurer Bittererde mit blassgelber Farbe auflöst. BERZELIUS.

Magnium und Selen.

A. *Selen-Magnium?* — Wässriges Selen-Kalium gibt mit Bittererdesalzen einen fleischrothen Niederschlag, aus welchem Säuren Selen abscheiden, und aus dem sich beim Glühen das Selen entwickelt. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Hydroselen-Bittererde?* — Bittererde löst sich in Wasser auf, durch welches man Hydroselengas leitet. BERZELIUS.

C. *Selenigsaure Bittererde.* — a. *Einfach.* — Durch Behandeln der kohlensaurigen Bittererde mit wässriger seleniger Säure. — Körnig, oder durch Abdampfen der heißen wässrigen Lösung in wasserhaltigen, kleinen, 4seitigen [236] Säulen und Tafeln anschießend. Wird in der Hitze unter Verlust des Wassers schmelzartig, und greift dabei, ohne zu schmelzen und ohne die Säure zu verlieren, gleich dem selenigsauren Kalke, das Glas an. Sehr wenig in heißem Wasser löslich.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in überschüssiger seleniger Säure und Fällen mittelst Weingeistes. — Nicht krystallisirbare, teigige, zerfließliche Masse. BERZELIUS.

D. *Selensaure Bittererde.* — Gleicht in Krystallform und Löslichkeit dem Bittersalze, BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 317.)

Magnium und Iod.

A. *Gewässertes Einfach-Iodmagnium* oder *Hydriod-Bittererde.* — Schwierig krystallisirendes, an der Luft zerfließendes Salz, welches beim Erhitzen, unter Verlust des Hydriods, zu reiner Bittererde wird.

B. *Unteriodigsaure Bittererde?* — Wird Bittererde mit Iod und Wasser zusammengebracht, so fallen rothbraune Flocken nieder, während im Wasser wenig Iodsaure und Hydriod-Bittererde gelöst bleibt, die sich beim Abdampfen des Wassers ebenfalls in braune Flocken verwandeln. — Diese braune Verbindung zerfällt durch Erhitzen in Ioddampf und Bittererde. Mit viel Wasser gekocht, zersetzt sie sich in Iodsaure und Hydriod-Bittererde, die sich auflösen, und in Bittererde, die unaufgelöst bleibt. GAY-LUSSAC.

C. *Iodsaure Bittererde.* — Auflösliches, nicht weiter untersuchtes Salz.

Magnium und Brom.

A. *Brom-Magnium.* — Im Seewasser und in mehreren Salzsoolen. — Das Brom zersetzt nicht die glühende Bittererde für sich. BALARD. — Man leitet über ein glühendes Gemenge von Bittererde und Kohle Bromdampf. LÖWIG. Ein Theil des Brommagniums wird durch das Kohlenoxydgas in die Vorlage fortgerissen, ein anderer bleibt im Ende des Porcellanrohrs. SERULLAS. — Weiße Masse von krystallischem Ansehen; schmilzt erst in der Rothglühhitze; nicht flüchtig. SERULLAS (*J. Chim. med.* 8, 4; auch *Pogg.* 24, 343). — Entwickelt in trockenem Zustande, oder in sehr concentrirter Lösung mit Vitriolöl sogleich Brom, in verdünntem Zustande mit Schwefelsäure destillirt, lässt es alles Brom als Hydrobrom übergehen. LÖWIG.

Gewässertes Brommagnium oder Hydrobrom-Bittererde. — Das Brommagnium löst sich in Wasser unter Erhitzung und Zischen, Löwig, und zerfließt schnell an der Luft, SERULLAS. — Man löst Bittererde in wässrigem Hydrobrom und dampft zum Krystallisiren ab. Dieses erfolgt am besten unter der Evaporationsglocke neben Vitriolöl. RAMMELSBURG (Pogg. 55, 239). — Zerfällt beim Erhitzen in Hydrobromgas [237] und Bittererde; zerfließt an der Luft. BALARD. Auch bei der Destillation der wässrigen Lösung entwickelt sich ein Theil des Hydrobroms. LÖWIG.

Trocken.				Gewässerte Krystalle. RAMMELSBURG			
Mg	12	13,27		Mg	12	8,31	8,74
Br	78,4	86,73		Br	78,4	54,29	54,00
				6HO	54	37,40	37,26
MgBr	90,4	100,00		+6Aq	144,4	100,00	100,00

B. Unterbromigsäure Bittererde? — Brom, mit in Wasser vertheilter Bittererde geschüttelt und filtrirt, liefert eine gelbliche, geröthetes Lackmus erst bläuende, dann entfärbende Flüssigkeit, selbst mit den schwächsten Säuren Brom entwickelnd. LÖWIG. — Licht, Wärme, Verdunsten im Vacuum oder überschüssiges Brom zersetzen die Verbindung in bromsaure und Hydrobrom-Bittererde. BALARD.

C. Bromsaure Bittererde. — Durch Auflösen der reinen oder kohlen-sauren Bittererde in wässriger Bromsäure. LÖWIG. — Wasserhaltende reguläre Oktaeder, an der Luft verwitternd, beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzend und dasselbe erst über 200° völlig verlierend, worauf bei wenig höherer Temperatur Bromdampf und Sauerstoffgas entweichen und reine Bittererde bleibt. — Löst sich in 1,4 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBURG (Pogg. 52, 89).

Magnium und Chlor.

A. Chlor-Magnium. — Im Seewasser, und mehreren Mineralwassern und Salzsoolen. — Das Magnium entzündet sich im Chlorgas. LIEBIG. Die Bittererde absorhirt in der Glühhitze Chlorgas unter Abscheidung eines halb so großen Volums Sauerstoffgas. H. DAVY. — 1. Man leitet Chlorgas über glühende Bittererde. GAY-LUSSAC u. THENARD. — 2. Man leitet es über ein glühendes Gemenge von Bittererde und Kohle, welche die Zersetzung befördert. BUSSY (J. Chim. med. 6, 142) mengt Bittererde mit gleichviel Stärkmehl und etwas Wasser genau zu einem Teig, glüht diesen in einem verschlossenen Tiegel aus, erhitzt die kohlige Masse in einem wenig geneigten Porcellanrohr zum Glühen und leitet Chlorgas darüber. Das Chlormagnium fließt, ohne zu verdampfen, im Rohr herab. — 3. Man glüht salzsaures Bittererde-Ammoniak. DÜBEREINER. (Schw. 28, 90). LIEBIG dampft die Lösung von gleichviel salzsaurer Bittererde und Salmiak zur Trockne ab, trägt den Rückstand nach und nach in einen glühenden Platintiegel und erhitzt, bis aller Salmiak verjagt ist, und die Masse ruhig fließt. — Durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Bittererde mit 2 Th. Salmiak erreicht man dasselbe. BENZELIUS.

Weisse durchscheinende Masse, aus großen, perlgänzenden, biegsamen Krystallblättern bestehend. Schmilzt bei schwachem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Von scharf bitterm Geschmack. — Lässt sich an ganz trockner Luft ohne Zersetzung glühen, aber hinzutretendes Wasser zersetzt es in salzsaures Gas und Bittererde. GAY-LUSSAC u. THENARD. Wird durch Glühen mit chlorsaurem Kali zersetzt.

[238] DÖBEREINER (N. Br. Arch. 13, 155). Aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilberoxyd beim Erhitzen die Bittererde. BERZELIUS.

			BER-					
			Oder:	WENZEL. MARCET. THOLLET.				
Mg	12	25,32	MgO	20	42,19	43	43,99	36,5
Cl	35,4	74,68	NuO ²	27,4	57,81	57	56,01	63,5
	47,4	100,00	MgO, MuO ²	47,4	100,00	100	100,00	100,0

Gewässertes Chlormagnium oder salzsaure Bittererde. — Das Chlormagnium erhitzt sich heftig mit Wasser. DÖBEREINER. — 1. Man löst Magnesia alba in verdünnter Salzsäure und dampft ab. — 2. Man dampft die Lösung von 2 Th. Bittersalz und 1 Th. Kochsalz in 4½ Th. Wasser auf 4 Th. ab und setzt sie einer Kälte von — 3° aus, wo Glaubersalz anschießt und salzsaure Bittererde gelöst bleibt. BERZELIUS. — Krystallisiert schwierig in Nadeln und Säulen; schmeckt bitter und scharf. — Die Krystalle fangen bei 106° an, Salzsäure zu verlieren, kommen bei 112° unvollständig, bei 119° vollständig in Fluss, BRANDES (Br. Arch. 12, 195), und verwandeln sich unter Verlust von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Bittererde und wenig Chlormagnium. H. DAVY. Die Gegenwart von Salmiak, DÖBEREINER, oder Chlornatrium, LICKARD (Br. Arch. 14, 149), hindert durch die Affinität, welche diese 2 Chlorverbindungen zum Chlormagnium haben, die Zersetzung desselben in Salzsäure und Bittererde beim Abdampfen und stärkern Erhitzen. — Das Salz zerfließt an der Luft, löst sich in 0,6 Th. kaltem, in 0,273 heissem Wasser; in 5 Weingeist von 0,90, in 2 Weingeist von 0,817 spec. Gewicht.

Krystallisirt.			GRAHAM. Oder:		MURRAY.		
Mg	12	11,53	MgO	20	19,72	21,3	
Cl	35,4	34,91	HCl	36,4	35,90		
6 HO	54	53,26	5 HO	45	44,38		
MgCl + 6 Aq	101,4	100,00	MgO, HCl + 5 Aq	101,4	100,00		

Mit der salzsauren Bittererde gibt überschüssiges Ammoniak einen weissen, undurchsichtigen, schleimigen, langsam niederfallenden Niederschlag, welcher nach völligem Auswaschen noch ungefähr 1 Proc. Salzsäure hält. BERZELIUS.

B. Unterchlorigsaure Bittererde. — Die Erde, in wässriger unterchloriger Säure gelöst, liefert eine bleichende Flüssigkeit, welche bei Ueberschuss von Säure von selbst allmählig, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und wenig Chlorgas, in chlorsaure und salzsaure Bittererde zerfällt, und auch bei Ueberschuss von Bittererde durch das Verdunsten im Vacuum zersetzt wird. BALARD. — Mit salzsaurer Bittererde gemischt, erhält man die Verbindung als *Chlorbittererde* beim Hindurchleiten von Chlorgas durch in Wasser vertheilte Bittererde. Die erhaltene Lösung zeigt selbst nach ½stündigem Kochen noch Bleichkraft. GROUVILLE.

C. Chlorsaure Bittererde. — Man fügt zu kochendem wässrigen chlorsauren Kali so lange flusssaure Kiesel-Bittererde, [239] als ein Niederschlag entsteht, und filtrirt. BERZELIUS. — Hat nach CHENEVIX dieselben Eigenschaften, wie der chlorsaure Kalk, und enthält nach ihm 25,7 Bittererde, 60,0 Chlorsäure und 14,3 Wasser.

D. Ueberchlorsaure Bittererde. — Lange Säulen, zerfliesslich und in Weingeist löslich. SERULLAS.

E. Chloriod-Chlormagnium. — 1. Man zerreibt iodsäure Bittererde mit Salzsäure von 22° Bm. zu einem dünnen Brei, bringt diesen schnell in einen Cylinder, der mit gelinde erwärmtem Wasser umgeben

ist, leitet salzsaures Gas hindurch, bis Alles gelöst ist und sich kein Chlor mehr entwickelt, und kühlt zum Krystallisiren ab. — 2. Man sättigt eine concentrirte Lösung der Hydriod-Bittererde mit Chlorgas. — 3. Man mischt wässriges Dreifach-Chloriod mit salzsaurer Bittererde. — Krystalle, in Farbe und Gestalt nicht von der Kaliumverbindung zu unterscheiden. Von entsprechenden chemischen Verhältnissen; sehr leicht zersetzbar. Zerfließlich. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 442).

Magnium und Fluor.

A. *Fluor-Magnium*. — Bildet sich beim Behandeln der kohlensauren Bittererde mit Flusssäure, oder beim Vermischen des flusssäuren Kali's mit schwefelsaurer Bittererde in wässriger Gestalt. — Weiß, geschmacklos, nicht durch Glühen zersetzbar. BERZELIUS. In Wasser nicht, in Säuren kaum löslich, GAY-LUSSAC u. THENARD; in Wasser und überschüssiger wässriger Flusssäure nicht löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 22).

B. *Flusssäure Borax-Bittererde*. — Grofse, bitter schmeckende Säulen, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Magnium und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaure Bittererde*. — Zerfließlich. MITSCHERLICH.

B. *Salpetersaure Bittererde*. — Findet sich selten in Brunnenwasser, wie in dem von Stockholm. BERZELIUS. — Bildet sich in den Salpeterplantagen bei Gegenwart Bittererde-haltender Körper. — Durch Auflösen der Magnesia alba in Salpetersäure und Abdampfen. — Das Salz lässt sich selbst bei 320 bis 400° nicht völlig entwässern, erst bei anfangender Austreibung der Salpetersäure (in Gestalt von Untersalpetersäure und Sauerstoffgas), welche schon über der Weingeistlampe vollständig erfolgt. GRAHAM (*Schw.* 55, 195). Verpufft schwach mit brennbaren Körpern. Zersetzt sich mit wässrigem schwefelsauren Kali in Salpeter und Bittersalz, welches [240] mit überschüssigem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz bildet. FUNCKE.

a. *Einfach-gewässert*. — Durch Erhitzen des 6fach-gewässerten Salzes bis zum Schmelzpunkt des Bleies. Der geschmolzene Rückstand ist durchsichtig. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 17).

β. *Sechsfach-gewässert*. — Krystallisirt beim Erkalten der abgedampften Lösung. Rhombische Säulen und Nadeln, von scharf bitterem Geschmack. Die Krystalle schmelzen in der Hitze und verlieren 34,02 bis 34,26 Proc. (5 At.) Wasser. GRAHAM. Sie zerfließen äußerst rasch an der Luft und lösen sich in $\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, in 9 Th. kaltem Weingeist von 0,840 spec. Gew., schwieriger in absolutem (nach JOHN fast gar nicht).

		Trocken.		WENZEL. BUCHHOLZ. RICHTER. BERTHOLLET.			
MgO		20	27,03	28	30	30,45	33,6
NO ⁵		54	72,97	72	70	69,55	66,4
MgO, NO ⁵		74	100,00	100	100	100,00	100,0
Einfach-gewässert.				GRAHAM. KIR- BERG-			
MgO	20	24,10	MgO	20	15,62	15,86	22
NO ⁵	54	65,06	NO ⁵	54	42,19		27
HO	9	10,84	6 HO	54	42,19		46
							32
							30
MgO, NO ⁵ + Aq	83	100,00	MgO, NO ⁵ + 6 Aq	128	100,00		100

Die Formeln können auch geschrieben werden: $\text{MgO}, \text{HO}, \text{NO}^5$ und: $\text{MgO}, \text{HO}, \text{NO}^5 + 5 \text{Aq.}$

C. Kohlensaures Bittererde - Ammoniak. — Schiefst aus einem kalten wässrigen Gemisch von schwefel- oder salzsaurer Bittererde mit überschüssigem anderthalb-kohlensauren Ammoniak nach mehreren Stunden an. FOURCROY, BUCHOLZ (GREEN *Grundr. d. Chem.*, besorgt von BUCHOLZ, 1, 274). Auf 1 Th. Bittersalz 2 bis 3 Th. kohlensaures Ammoniak. GUIBOUT. Auch die Lösung der Bittererde in wässrigem anderthalb-kohlensauren Ammoniak liefert in kurzer Zeit Krystalle. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 67).

— Durchscheinende, rhombische Krystalle. DÖBEREINER (*Schw.* 13, 320). — An der Luft entwickeln sie Ammoniak. Der Geruch verschwindet beim Austrocknen durch Chlorcalcium, und stellt sich beim Befeuchten wieder ein. GUIBOUT. Beim Glühen lassen sie Bittererde. Sie sind nicht löslich in wässrigem kohlensauren Ammoniak, aber unzersetzt in reinem Wasser; die Lösung verliert beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak und lässt alle Bittererde als kohlensaure fallen. GUIBOUT. Hängt dem Salz noch etwas schwefelsaures Ammoniak an, so nimmt der Niederschlag bei weiterm Erhitzen wieder ab. GUIBOUT. Nach BUCHOLZ werden die Krystalle durch Wasser zersetzt, indem sich ein an kohlensaurem Ammoniak reicheres Salz löst, und ein hieran ärmeres zurückbleibt.

[241]	Krystallisirte.		BUCHOLZ. GUIBOUT.	
NH^3	17	13,49		
MgO	20	15,87	18	15,625
2 CO^2	44	34,92	32	
5 HO	45	35,72	+ NH^3 50	
	126	100,00	100	

D. Boraxsaures Bittererde - Ammoniak. — Das wässrige Gemisch von boraxsaurem Ammoniak mit salzsaurer Bittererde, freiwillig verdunstend, setzt, während salzsaures Ammoniak mit überschüssigem boraxsauren Ammoniak gelöst bleibt, Krystallrinden ab, 2,69 Proc. Ammoniak, 8 bis 9 Bittererde und 43 bis 45 Wasser haltend, deren Auflösung in kaltem Wasser sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung trübt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, 451).

E. Phosphorigsaures Bittererde - Ammoniak. — Durch Vermischen der beiden einfachen Salze. Krystallisirbar. Wenig in Wasser löslich. FOURCROY u. VAUQUELIN.

F. Phosphorsaures Bittererde - Ammoniak. — Von FOURCROY entdeckt. [Natürlich gebildet von ULEX aufgefunden als wohlausgebildete zweifach zugespitzte Säulen, die dem 2 und 2gliedrigen X-System angehören; einige Krystalle waren zwischen 1 und $1\frac{1}{4}$ Zoll lang und $\frac{1}{4}$ Zoll dick, und wogen 1 bis 2 Grm. Spec. Gewicht 1,7. In Hamburg in verwestem Dünger. ULEX gab diesem Mineral den Namen *Struvit*. (*Ann. Pharm.* 58, 99) W.] — Findet sich in einigen thierischen Concretionen; fällt aus faulendem Harn nieder. — Fällt aus allen Lösungen nieder, in welchen Bittererde mit Phosphorsäure und Ammoniak zusammentrifft 1. Phosphorsaure Bittererde mit halb-phosphorsaurem Ammoniak. FOURCROY. Die überstehende Flüssigkeit wird sauer. WACH. — 2. Ein neutrales Bittererdesalz in der Wärme mit halb-phosphorsaurem Ammoniak. BERZELIUS. Auch hier wird die Flüssigkeit sauer. WACH. $2(\text{MgO}, \text{SO}^3) + 2\text{NH}^3$, $\text{cPO}^5 = \text{NH}^3, 2\text{MgO}, \text{cPO}^5 + \text{NH}^3, \text{SO}^3 + \text{SO}^3$. — 3. Ein Bittererdesalz mit phosphorsaurem Ammoniak, welches mit Ammoniak versetzt ist. — 4. Ein Bittererdesalz mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak, dann mit halb-phosphorsaurem Natron. RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* 19, 90; auch *N. Tr.* 7, 1, 302). — 5. Ein Bittererdesalz mit halb-phosphorsaurem Natron, dann mit etwas Ammoniak. GRAHAM

(Ann. Pharm. 29, 25) fügt zu 4 Pfund heifsem Wasser, welches 200 Gran Ammoniak hält, 350 Gran gewöhnliches krystallisiertes halb-phosphorsaures Natron, 100 Gran Salmiak und 200 Gran Bittersalz. Der Niederschlag erfolgt allmählig, und die alkalische Flüssigkeit wird neutral; lässt man das Ammoniak weg, so erhält man denselben Niederschlag, nur in kleinerer Menge, und die Flüssigkeit wird sauer. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier ausgedrückt und bei 18° an der Luft getrocknet. — In allen diesen Fällen setzt sich das Salz nach und nach ab, und nur dann vollständig, wenn ein Ueberschuss von phosphorsaurem Salz vorhanden ist. BERZELIUS. Es setzt sich vorzüglich an die mit einem Glasstabe gekratzten Stellen des Glasgefäßes ab. WOLLASTON.

Weißes sandiges Krystallpulver, oder durchscheinende, 4seitige Säulen, mit 4 Flächen unregelmäßig zugespitzt; geschmacklos. — Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak, PFAFF, dessgl. bei mehrtägigem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl Wasser und Ammoniak. WACH (Schw. 59, 290). — Verliert, in einer Retorte auf 100° erhitzt, 10 At. Wasser, ohne alles Ammoniak. [242] GRAHAM. Zerfällt bei stärkerm Erhitzen unter Verlust sämtlichen Ammoniaks und Wassers zu einem Pulver, welches vor dem Löthrohr zu einem klaren Glase [von halb-pyrophosphorsaurer Bittererde] schmilzt. Hat man alles Wasser und Ammoniak durch gelinde Hitze ausgetrieben, so zeigt der Rückstand bei weiterm Erhitzen ein Erglimmen (1, 101). Vor dem Erglimmen fällt der in Salpetersäure gelöste Rückstand das salpetersaure Silber gelb, nach dem Erglimmen weiß, wegen Umwandlung in Pyrophosphorsäure. BERZELIUS, FOURCROY (Syst. de Connaiss. chim. 3, 268). Der geglühte Rückstand beträgt nach WACH 44,6, nach RIFFAULT 47,475, nach LINDBERGSON 62,9 Proc. Er enthält in 100 Theilen nach LINDBERGSON 22,26, nach RIFFAULT 35,378, nach BERZELIUS 36,67, nach STROMEYER (Pogg. 11, 170) 37, und nach PFAFF 39 bis 43 Th. Bittererde. Zuzufolge der unten folgenden Berechnung geben 100 Th. Salz 45,39 Th. geglühten Rückstand, und dieser hält im 100: 35,91 Bittererde und 64,09 Phosphorsäure. — Beim Glühen des Salzes mit Kohle wird ein Theil seiner Säure zu Phosphor reducirt. Fixe Alkalien entwickeln daraus das Ammoniak; Säuren, auch wässrige Essigsäure und Kohlensäure, PFAFF (Schw. 36, 431), lösen es leicht auf, unter theilweiser Zersetzung. Die Auflösung in Salzsäure, abgedampft und erhitzt, gibt ein Sublimat von Salmiak. MARCET. — Das Salz löst sich nicht in solchem Wasser, welches irgend ein phosphorsaures Salz gelöst enthält, aber ein wenig in reinem Wasser und wässrigen Lösungen anderer Salze. BERZELIUS (Pogg. 4, 275).

[1 Th. des Salzes löst sich in 15293 Th. reinem Wasser von gewöhnlicher Temperatur; wird die Lösung mit Ammoniak vermischt, so entsteht nach einiger Zeit ein deutlicher Niederschlag. 1 Th. des Salzes löst sich in 44330 Theilen Ammoniaklösung, in 7548 Th. Salmiaklösung und in 15627 Th. einer Lösung von Salmiak mit freiem Ammoniak. FRESenius. (Ann. Pharm. 53, 109. 1845.) W.]

	Berechnung.	WACH 3)	2)	1)	OTTO.	RIF- FAULT 4)	LINDBERG- SON.
NH ³	17	6,93	6,76	7,15	7,07	6,83	13,88
2 MgO	40	16,30	16,24	17,04	17,10	16,28	16,81
cPO ⁵	71,4	29,09	28,36	29,75	29,85	28,12	30,67
13 HO	117	47,68	48,64	46,06	45,98	48,77	38,64
	245,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird von GRAHAM betrachtet als $\text{NH}_4\text{O}, 2\text{MgO}, \text{cPO}_5 + 2\text{HO} + 10 \text{ Aq.}$ Das Ammoniak gibt mit 1 At. Wasser, als Ammoniumoxyd, das dritte Atom Basis; von den übrigen 12 At. Wasser sind 2 At. inniger und 10 loser gebunden. — In Gemäßheit der Analyse von LINDBERGSON (*Schw.* 30, 437) nimmt BERZELIUS an, es gebe noch ein neutraleres Salz = $\text{NH}_3, \text{MgOPO}_5 + 4 \text{ Aq.}$, welches durch Vermischen von sehr verdünnten warmen Lösungen des Bittersalzes und halb-phosphorsauren Ammoniaks als langsam niederfallendes Krystallmehl erhalten werde; aber dieser Niederschlag hat nach WACH die unter 2) angegebene Zusammensetzung. Auch nach GRAHAM gibt es nur Ein aus Ammoniak, Bittererde und gewöhnlicher Phosphorsäure bestehendes Doppelsalz. TUNNERMANN (*N. Tr.* 26, 1, 6) nimmt gar 6 verschiedene Arten an.

G. Metaphosphorsaures Bittererde-Ammoniak. — Man löst frisch geglühtes Metaphosphorsäure-Hydrat unter Abkühlung des Gefäßes mit Wasser in wässrigem Ammoniak, und fügt die Lösung zu der des Bittersalzes. So lange dieses vorwaltet, löst sich der Niederschlag wieder auf; bei mehr metaphosphorsaurem Ammoniak wird er bleibend. Weingeist fällt den noch gelöst gebliebenen Theil. — Ein Ueberschuss [243] von salz-, salpeter- oder essig-saurer Bittererde, welche denselben Niederschlag bilden, wirkt weniger lösend. — Federartige Flocken, sich zu einer Terpentin-artigen fadenziehenden Masse vereinigend, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durchsichtig und spröde, wie Glas erscheint. — Sie entwickelt, im Glasrohr erhitzt, zuerst unter Aufblähen zu einer undurchsichtigen schwammigen Masse bloß Wasser, hierauf viel Ammoniak; der Rückstand zeigt kein Erglimmen, und schmilzt nicht bei der Erweichungshitze des Glases, löst sich schwierig in Wasser, mit saurer Reaction, und auch schwierig in Säuren. Das unzersetzte Doppelsalz löst sich ziemlich gut in kaltem Wasser, daraus durch Weingeist fällbar. Die kalte, sich gegen Pflanzenfarben neutral verhaltende Lösung lässt das Salz beim Erhitzen terpenthinartig fallen und nimmt es beim Erkalten wieder auf. In kochendem Wasser schwillt das Salz zu einer undurchsichtigen schaumigen Masse auf, ohne sich sonderlich zu lösen. WACH (*Schw.* 59, 297).

	Berechnung.		WACH.
NH_3	17	3,12	3,124
4 MgO	80	14,69	14,393
4 PO_5	255,6	52,44	53,552
18 HO	162	29,75	28,931
	544,6	100,00	100,000

Die stöchiometrischen Verhältnisse dieser Verbindung entsprechen weder denen eines meta-, noch denen eines pyro-phosphorsauren Salzes.

[H. Unterschwefligsaures Bittererde-Ammoniak. Man zersetzt das schwefelsaure Doppelsalz durch unterschwefligsauren Baryt oder Strontian, kühlt das Filtrat bis zum Gefrierpunct ab. — Sehr zerfließliche Krystalle. Die Formel des Salzes ist $\text{NH}_4\text{O}, \text{MgO}, 2 \text{S}^2\text{O}^2 + 6 \text{ Aq.}$ KESSLER. (*Pogg.* 74, 274.) **W.]**

I. Schwefligsaures Bittererde-Ammoniak. — Bittererde wird bei niedriger Temperatur in wässrigem schwefligsauren Ammoniak aufgelöst (bei zu hoher Temperatur wird alles Ammoniak ausgetrieben). Das Doppelsalz schieft aus der Auflösung in glänzenden, fast geschmacklosen, wenig löslichen Krystallen an, FOURCROY u. VAUQUELIN.

K. Schwefelsaures Bittererde-Ammoniak. — Fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen der beiden einfachen Salze als

Krystallmehl nieder. Krystallisirt in grofsen durchsichtigen Säulen. X-System 2 u. 1gledrig; Fig. 84, nebst den t - und h -Flächen; $l : u$ oder $u^1 = 104^\circ 45'$ (108° BRUDANT); $l : a = 154^\circ 40'$; $l : h$ nach hinten $= 135^\circ 40'$; $l : f = 115^\circ 30'$; $u^1 : u = 109^\circ 30'$ (109° BRUDANT); $u : t = 125^\circ 15'$. BROOKE (Ann. Phil. 23, 117). Von 1,721 spec. Gew. THOMSON und von stechendem und bitterm Geschmack. Die Krystalle kommen in der Hitze in wässrigen Fluss, und zersetzen sich dann. Sie verlieren bei 132° alles Wasser, bis auf das 1 At., welches zum Ammoniak gehört. GRAHAM. Sie sind in Wasser weniger auflöslich, als die sie zusammensetzenden einfachen Salze.

Krystallisirt, nach MITSCHERLICH.

NH ³	17	9,44
MgO	20	11,11
2 SO ³	80	44,45
7 HO	63	35,00
(NH ⁴ O,SO ³ + MgO,SO ³) + 6 Aq		
	190	100,00

[244] L. Chlor-Magnium-Ammonium und salzsaures Bittererde-Ammoniak. — 1. Die Lösungen von salzsaurer Bittererde und Salmiak, mit einander gemischt, setzen bald kleine Krystalle des Doppelsalzes ab. FOURCROY. — 2. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus einfach salzsaurer Bittererde genau die Hälfte der Erde. PFAFF. — 3. Bittererde, mit kalter Salmiaklösung geschüttelt, löst sich unter Entwicklung von Ammoniak auf. In beiden Fällen entsteht die Verbindung von Chlormagnium oder salzsaurer Bittererde mit Salmiak. — Kleine Krystalle von bitter salzigem Geschmack, in 6 Th. kaltem Wasser löslich. FOURCROY. Verliert beim Glühen unter Schmelzung Salmiak und lässt Chlormagnium.

M. Salpetersaures Bittererde-Ammoniak. — Die Lösungen des salpetersauren Ammoniaks und der salpetersauren Bittererde setzen nach dem Mischen bald feine Nadeln von schwach bitterm Geschmack ab. Dieselben zeigen bei raschem Erhitzen Entzündung; bei langsamem schmelzen sie, entwickeln Sauerstoffgas, Stickgas, Untersalpetersäure und Wasser und lassen Bittererde. Sie werden an der Luft feucht, und lösen sich in 10 Th. Wasser von $12,5^\circ$, in weniger kochendem; Bittererde entwickelt in der Wärme daraus Ammoniak. FOURCROY (Ann. Chim. 4, 215). — Da nach PFAFF überschüssiges Ammoniak aus einfach-salpetersaurer Bittererde nur $\frac{1}{3}$ der Erde fällt, so scheitert das Salz 1 At. salpetersaures Ammoniak auf 2 At. salpetersaure Bittererde zu enthalten. — GRAHAM (Ann. Pharm. 29, 18) gelang es jedoch nicht, diese Verbindung darzustellen; aus der Lösung schoss jedes der beiden einfachen Salze für sich an.

Magnium und Kalium.

A. Bittererde-Kali? — Das durch Kali gefällte Bittererdehydrat ist nach noch so langem Auswaschen kalihaltig. Wasser entzieht eine Verbindung, welche mehr Kali hält, lässt beim Erhitzen Bittererde fallen, und röthet dann Curcuma; aber der nicht in Wasser gelöste Theil hält immer etwas Kali, welches sich beim Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen als salpetrigsaures Kali ausziehen lässt. GROUVELLE (Ann. Chim. Phys. 17, 354).

B. Kohlensaures Bittererde-Kali. — Schiefst nach einigen Tagen aus einem kalten wässrigen Gemisch von salzsaurer oder salpetersaurer Bittererde und überschüssigem doppelt-kohlensaurem Kali in grofsen Krystallen an. Scheint anfangs geschmacklos, schmeckt nach

einigen Augenblicken alkalisch. Die Krystalle werden bei 100° unter Verlust des Wassers undurchsichtig. Bei stärkerm Erhitzen erweichen sie sich und entwickeln Kohlensäure in großen Blasen; nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Bittererde und einfach-kohlensaurem Kali. Wasser löst die Krystalle nicht unzersetzt, sondern zieht zweifach-kohlensaures Kali nebst zweifach-kohlensaurer Bittererde aus und lässt dreiviertel-kohlensaure Bittererde zurück. *BERZELIUS (Ann. Chim. Phys. 14, 370). [245]* Der bei der Behandlung mit Wasser bleibende Rückstand ist dreifach-gewässerte einfach-kohlensaure Bittererde, der um so mehr fünf-fach-gewässerte beigemischt ist, je niedriger die Temperatur des Wassers. *FRITZSCHE.*

Krystallisirt.	BERZELIUS.		
KO	47,2	18,4	18,28
2 MgO	40	15,6	15,99
4 CO ²	88	34,4	34,49
9 HO	81	31,6	31,24

$KO, 2CO^2 + 2(MgO, CO^2) + 9Aq$ 256,2 100,0 100,00

Ein anderes kohlensaures Bittererde-Kali fällt, neben kohlensaurer Bittererde, beim Fällen eines nicht bis zum Sieden erhitzten Bitterdesalzes durch überschüssiges kohlensaures Kali nieder. Es ist wenig in Wasser löslich, und krystallisirt aus ihm in kleinen Körnern. Ist die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so fällt reine kohlensaure Bittererde nieder. *BONSDORFF (Ann. Chim. Phys. 20, 12; ferner Pogg. 18, 126).*

Boraxsaures Bittererde-Kali? — Aus einem wässrigen Gemisch von 1 At. boraxsaurem Kali und 2 At. salzsaurer Bittererde schiefst nach längerer Zeit Chlorkalium an; die dicke Mutterlauge erstarrt krystallisch. *RAMMELSBURG.*

D. Unterschwefligsaures Bittererde-Kali. — Die gemischte Lösung beider Salze liefert beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche durch Abspülen mit Wasser und Umkrystallisiren vom leichter löslichen überschüssigen Kalisalze befreit wird. Die Krystallmasse verliert im Vacuum über Vitriolöl kein Wasser; an der Luft wird sie bald feucht. *RAMMELSBURG (Pogg. 56, 304).*

	Berechnung.		RAMMELSBURG.
KO	47,2	21,73	21,42
MgO	20	9,21	9,31
2 S ² O ²	96	44,20	
6 HO	54	24,86	
	217,2	100,00	

E. Schwefelsaures Bittererde-Kali. — Kommt nach *MARCEY* im Seewasser vor; auch in der Mutterlauge der Lüneburger und Schönebecker Soole, *BUSCH, HERMANN (Br. Arch. 28, 257 u. 259).* — Man dampft die gemischte Lösung der beiden einfachen Salze zum Krystallisiren ab. — Wasserhaltende Krystalle, mit denen des schwefelsauren Bittererde-Ammoniak isomorph. *Fig. 84. 1: u' oder u = 102^{\circ} 20'; 1: m = 105^{\circ} 8'; 1: a = 154^{\circ} 30'; 1: f = 116^{\circ} 45'; u': u = 108^{\circ} 45'.* Kein Blätterdurchgang. *BROOKE (Ann. Phil. 22, 41).* — Verliert etwas über 132° alles Krystallwasser. *GRAHAM.* — In Wasser löslich.

Krystallisirt, nach MITSCHERLICH.			
KO	47,2	23,46	
MgO	20	9,94	
2 SO ³	80	39,76	
6 HO	54	26,84	
$KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6Aq$	201,2	100,00	
		15*	

Nach PFAFF u. VAN DER SMISSEN (*Schw.* 45, 380) ist das schwefelsaure Kali mit der schwefelsauren Bittererde nach verschiedenen Verhältnissen [246] zu verschiedenartig geformten Krystallen vereinbar. So erhielt auch LINK lange, an der Luft zerfallende Säulen, BERTHOLLET luftbeständige, rhomboidale Krystalle.

F. Gewässertes Brom-Magnium-Kalium oder Hydrobrom-Bittererde-Kali. — Das verdünnte wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze, an der Luft verdunstend, liefert durchsichtige, grofse, gerade rhombische Säulen, von kühlend-bitterm, Borax-ähnlichen Geschmack; luftbeständig. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Sie treten an Weingeist das Brommagnium ab, während das Bromkalium zurückbleibt. Sie lösen sich leicht in Wasser; diese Lösung, bei 75 bis 87° abgedampft, lässt Bromkalium anschiefen, während Brommagnium gelöst bleibt. LÖWIG (*Rept.* 29, 261).

	Krystallisirt.		LÖWIG.
K	39,2	14,96	15,65
Mg	12	4,58	4,70
2 Br	156,8	59,85	58,60
6 HO	54	20,61	21,05
KBr, MgBr + 6 Aq	262	100,00	100,00

G. Gewässertes Chlormagnium-Kalium oder salzsaures Bittererde-Kali. — Schiefst aus der letzten Mutterlauge des Seewassers beim behutsamen Abdampfen in rhombischen Krystallen an, MARCET; und aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen in der Winterkälte, in unregelmäßigen Oktaedern mit abgestumpften Endspitzen. LIEBIG (*Kastn. Arch.* 9, 316). — Zerfließt an der Luft zu wässriger salzsaurer Bittererde, während Chlorkalium bleibt. LIEBIG. Auch Weingeist zieht aus den Krystallen salzsaure Bittererde und lässt Chlorkalium, und bei der Auflösung derselben in Wasser erfolgt Zersetzung in die 2 einfachen Salze. MARCET.

	Krystallisirt.		Oder:		LIEBIG.	
K	39,2	14,13	KO	47,2	17,01	16,30
2 Mg	24	8,65	2 MgO	40	14,42	14,05
3 Cl	106,2	38,29	3 HCl	109,2	39,37	37,65
12 HO	108	38,93	9 HO	81	29,20	30,01
KCl, 2MgCl + 12 Aq	277,4	100,00		277,4	100,00	98,01

Magnium und Natrium.

A. Bittererde-Natron? — Wie Bittererde-Kali. GROUVELLE.

B. Kohlensaures Bittererde-Natron. — a. Wässrige salzsaure oder salpetersaure Bittererde, mit überschüssigem zweifach-kohlensauren Natron versetzt, liefert ähnliche Krystalle, wie mit zweifach-kohlensaurem Kali, jedoch nicht so leicht durch Wasser zersetzbar. BERZELIUS.

b. Fällt man ein Bittererdesalz in der Hitze durch überschüssiges einfach-kohlensaures Natron, so fällt eine grobkörnige [247] Verbindung von 100 Th. kohlensaurer Bittererde mit 26 Th. kohlensaurem Natron nieder, ein wenig in Wasser als Ganzes löslich, ohne dass dadurch das kohlensaure Natron entzogen werden kann. MOSANDER (*Pogg.* 5, 505). Zersetzt man durch Glühen des Niederschlags die kohlensaure Bitter-

erde, so lässt sich das kohlensaure Natron durch Wasser ausziehen. **BERZELIUS** (*Lehrb.* 4, 311).

Bittererde, mit 2 Th. kohlensauren Natrons geglüht, bildet eine weisse, undurchsichtige, bröcklige, schlecht verbundene Masse. **MORVKAU**. — Auch vor dem Löthrohr erfolgt keine Auflösung.

C. Boraxsaures Bittererde-Natron. — Ein kaltes wässriges Gemisch aus Bittersalz und Borax setzt bei Monat-langem Hinstellen zuerst Nadeln von boraxsaurer Bittererde ab (II, 241, b), dann boraxsaures Bittererde-Ammoniak in grossen, wasserhellen, glänzenden Krystallen, dem 2 und 1gliedrigen Systeme angehörnd. **WÖHLER** (*Pogg.* 28, 526). — Bei 3 Th. (2 At.) Borax auf 1 Th. (1 At.) oder auf 2 Th. (2 At.) Bittersalz krystallisirt zuerst Borax, dann das Doppelsalz; es bleibt ein Syrup, mit Krystallen von Glaubersalz gemengt [Auch bei gleichen Theilen von Borax und Bittersalz schieft zuerst Borax an.] — Bei 3 Th. (1 At.) Borax auf 4 Th. (2 At.) Bittersalz schieft viel Doppelsalz an; die Mutterlauge hält noch Doppelsalz, da sie sich beim Erhitzen trübt, und Bittersalz, da sie durch Kall gefällt wird. **RAMMELSBERG**. [Wenn das Doppelsalz = $\text{NaO}, 2\text{BO}^3 + 2(\text{MgO}, 2\text{BO}^3)$ wäre, so liesse sich folgender Vorgang denken: $3(\text{NaO}, 2\text{BO}^3) + 2\text{MgO}, \text{SO}^3 = \text{NaO}, 2\text{BO}^3 + 2(\text{MgO}, 2\text{BO}^3) + 2(\text{NaO}, \text{SO}^3)$; da aber das Doppelsalz nach **RAMMELSBERG** 1 At. Boraxsäure weniger enthält, so müsste 1 At. Boraxsäure frei werden, oder noch eine besondere Verbindung bilden.] — Grofse, stark glänzende, schiefe rhombische Säulen. *Fig.* 99 nebst h-Flächen; u : u' = 85° 30'; a : a' = 89°. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 49, 451).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG. WÖHLER.	
NaO	31,2	6,06	6,14	
2 MgO	40	7,76	8,44	
5 BO ³	174	33,77	34,35	
30 HO	270	52,41	51,07	52,5
	515,2	100,00	100,00	

Die Krystalle verwittern schwach an der Luft. **RAMMELSBERG**. Sie blähen sich beim Erhitzen, unter Verlust des Wassers, minder stark auf, als Borax, die geglühte Masse löst sich grösstentheils wieder in kaltem Wasser, doch sehr langsam; das ungelöst bleibende scheint drittel-boraxsaure Bittererde zu sein. — Ein Krystall, in kochendes Wasser geworfen, wird undurchsichtig; nimmt man ihn dann gleich heraus, bevor er zu Pulver zerfallen ist, so enthält sein Inneres eine klebrige, fadenziehende Masse. — Das Salz löst sich in kaltem Wasser ungefähr so reichlich, wie Borax; die Lösung wird nicht durch Ammoniak gefällt; sie trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von drittel-boraxsaurer Bittererde, die sich beim Erkalten wieder völlig löst. Kocht man die Lösung von 100 Th. der Krystalle [248] $\frac{1}{2}$ St. und filtrirt kochend, so beträgt die gefällte boraxsaure Bittererde nach dem Auswaschen und Glühen 9,8 Th.; das Filtrat abgedampft, gibt eine krystallische Salzmasse, nicht alkalisch reagirend, an Weingeist freie Boraxsäure abtretend. **WÖHLER**.

Auch Bittererde-Hydrat gibt mit Boraxlösung eine sich beim Erhitzen stark trübende Lösung. — Löst man Bittererde in kochender wässriger Boraxsäure, und fügt hierzu Borax, so gibt das Gemisch ebenfalls bei jedesmaligem Erhitzen einen Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. Es setzt beim Verdunsten kleine, schwer lösliche Krystalle ab, die sich wie das obige Doppelsalz verhalten. **WÖHLER**.

Durch freiwilliges Verdunstenlassen eines wässrigen Gemisches von Borax mit überschüssigem Bittersalz erhielt ich (*Schw.* 15, 261) grofse, wasserhelle, unregelmässige Tetraeder, welche Schwefelsäure, Boraxsäure, Bittererde und

Natron enthielten, deren Lösung in kaltem Wasser sich beim Erhitzen trübte, beim Erkalten wieder klärte, und die ich als ein 4faches Salz betrachtete. Aber nach später vorgenommener Untersuchung habe ich mich überzeugt, dass die Krystalle von Bittersalz sind (Fig. 72) mit vorherrschenden u-Flächen, wodurch die Tetraederform bewirkt wird, durch boraxsaures Bittererde-Natron verunreinigt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden die Krystalle frei von Boraxsäure und Natron erhalten. — Die bei überschüssigem Borax erhaltenen Krystalle waren ohne Zweifel boraxsaures Bittererde-Natron, mit Bittersalz verunreinigt. Auch das Gemisch von salzsaurer Bittererde und Borax trübt sich beim Erhitzen, klärt sich aber nicht beim Erkalten.

1 Th. Bittererde, mit 2 Th. Borax gegläht, bildet ein hartes, durchscheinendes, milchiges Glas. — MORVEAU. — Vor dem Löthrohr verhält sich die Bittererde gegen Borax wie der Kalk, nur ist die Verbindung nicht so sehr zum Krystallisiren geneigt. BERZELIUS.

[D. *Phosphorsaures Bittererde-Natron*. Wie das Barytsalz dargestellt. Enthält zwischen 9,9 und 11,8 Proc. Natron. LUDWIG.

E. *Metaphosphorsaures Bittererde-Natron*. Zufällig von GREGORY bei Bereitung der Phosphorsäure entdeckt. Unlöslich in Salzsäure und Königswasser, aber auflöslich in concentrirter Schwefelsäure. Zusammensetzung $3(\text{Mg}, \text{PO}^5) + \text{NaO}, \text{PO}^5$, MADRELL. (*Mem. Chem. Soc.* 3, 273. 1848.) W.]

Mit 2 Th. phosphorsaurem Natron-Ammoniak vereinigt sich die Bittererde durch Glühen zu einem weissen, wenig verglasten Körper. MORVEAU. — Vor dem Löthrohr löst sich die Bittererde darin leicht zu einem klaren Glase auf, welches, wenn es nicht mit Bittererde gesättigt ist, durch stoßweises Blasen, wenn es damit gesättigt ist, durch Erkalten milchweiss wird. BERZELIUS.

F. *Schwefelsaures Bittererde-Natron*. — Bittere, an der Luft zerfallende Säulen. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 30). Durchsichtige, ziemlich regelmässige Rhomben, mit abgestumpften Ecken und Kanten; bitter, luftbeständig, in der Hitze, ohne zu schmelzen, verknisternd; in 3 Th. kaltem Wasser löslich. MURRAY.

Trocken.			LINK.	MURRAY.
NaO, SO^3	71,3	54,4	45,4	55
MgO, SO^3	60	45,7	54,6	45
$\text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{MgO}, \text{SO}^3$	131,3	100,0	100,0	100
Krystallisirt.			MURRAY.	
NaO, SO^3	71,2	38,44	39	
MgO, SO^3	60	32,40	32	
6 HO	54	29,16	28	
+ 6Aq	185,2	100,00	99	

[G. *Chlor-Magnium Natrium*. POGGIALE. (*Compt. rend.* 20, 1180; *Ann. Pharm.* 56,243) beschreibt eine Verbindung von Chlornatrium mit Chlormagnium, deren Formel $\text{NaCl}, 2\text{MgCl} + 2\text{HO}$ ist. W.]

[249]

Magnium und Baryum.

Bittererde-Baryt. — a. Beide Körper bilden durch Glühen zu gleichen Gewichten eine weisse, bröckliche, glänzende Masse. MORVEAU.

b. Das durch Baryt gefällte Bittererdehydrat enthält gegen 4 Proc. Baryt. GROUVELLE.

Magnium und Calcium.

A. *Bittererde-Kalk*. — Gleiche Gewichte beider Stoffe vereinigen sich durch Glühen zu einer weissen, halbverglasten Masse. MORVEAU.

B. *Kohlensaurer Bittererde-Kalk*. — Findet sich in der Natur als *Bitterspath*, *Miemit*, *Dolomit* und *Bitterkalk*. — Stumpfe Rhomboeder Fig. 141; $r^2 : r^3 = 106^\circ 55'$ MALUS, $107^\circ 22'$ MOHS; spec. Gewicht 2,884 MOHS.

[KÜHN beschreibt eine andere Verbindung dieser Art unter dem Namen Tharandit, und Varietäten von Bitterspath von bräunlich weißer Farbe und faserigem Gefüge von Bilin. (Ann. Pharm. 59, 363.) W.]

	Berechnung.		KLAPROTH. Bitterspath.	KLAPROTH. Dolomit.	HERMANN. Dolomit.
CaO, CO ²	50	54,35	52	52,00	54,6
MgO, CO ²	42	45,65	45	46,50	45,4
Fremdartiges			3	0,75	
CaO, CO ² + MgO, CO ²	92	100,00	100	99,25	100,0

[KÜHN.

	Tharandit.	Bitterspath.
CaO, CO ²	54,76	85,84
MgO, CO ²	42,10	10,39
FeO, CO ²	4,19	5,53
	101,05	101,76 W.]

Mancher Bitterspath, so wie der Guhrhofian, ist: $2(\text{CaO}, \text{CO}_2) + \text{MgO}, \text{CO}_2$; mancher Bitterspath und Dolomit ist: $3(\text{CaO}, \text{CO}_2) + 2(\text{MgO}, \text{CO}_2)$; der Conit ist: $\text{CaO}, \text{CO}_2 + 3(\text{MgO}, \text{CO}_2)$.

C. *Gewässerter boraxsaurer Bittererde-Kalk*. — Findet sich als *Hydroboracit*. — Weiß, durchscheinend, strahligblättrig, von ungefähr 1,9 spec. Gewicht. Schmilzt leicht, unter Verlust von viel Wasser, zu einem wasserhellen Glase, unter grünlicher Färbung der Löhthrohrflamme. Theilt kochendem Wasser etwas boraxsaure Bittererde mit alkalischer Reaction mit. Löst sich leicht in erwärmter Salzsäure. HESS (Pogg. 31, 49).

	Berechnung.		Hess.
CaO	28	13,57	13,74 bis 13,30
MgO	20	9,69	10,71 „ 10,45
3 BO ³	104,4	50,58	49,22 „ 49,92
6 HO	54	26,16	26,33 „ 26,33
	206,4	100,00	100,00 100,00

Die Formel von Hess: $3 \text{CaO}, 4 \text{BO}_3 + 3 \text{MgO}, 4 \text{BO}_3 + 9[18] \text{Aq}$ stimmt mit seiner Analyse weniger überein.

D. *Salpetersaurer Bittererde-Kalk*. — Beim Vermischen concentrirter Auflösungen der salpetersauren Bittererde und des salpetersauren Kalkes fällt ein schwerauflösliches Doppelsalz nieder. BERGMANN.

E. 212,8 Th. (4 At.) trocknes kohlsaurer Natron schmelzen mit 92 Th. (1 At.) Dolomit beim Rothglühen völlig, und erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden gleichartigen Masse von krystallisch-blättrigem Bruche. Bei starkem Glühen entwickelt sich Kohlensäure; bei weniger kohlsaurom Natron erfolgt dieses schon, wenn das Gemenge sich zu erweichen beginnt. BERTRIKER (Ann. Chim. Phys. 38, 249).

[250]

Magnium und Magnium.

Der *Wagnerit* ist eine Verbindung von basisch-phosphorsaurer Bittererde mit Fluormagnium. FUCHS (Schw. 33, 269). [Seine Formel ist $\text{MgF} + 3 \text{MgO}, \text{PO}_5$, er enthält außerdem geringe Mengen Eisenoxydul als Stellvertreter der Bittererde und Spuren von Kieselerde, Kalk und Alaunerde. RAMMELSBURG (Pogg. 64, 251 und 405. Ann. Pharm. 56, 210). W.]

Fernere Verbindung des Magniums.

Mit Quecksilber.

ACHTES CAPITEL.

C E R I U M.

KLAPROTH. Ochrolt. *A. Gehl.* 2, 303.

HISINGER u. BERZELIUS. Ceriumoxyde. *A. Gehl.* 2, 397.

VAUQUELIN. Cerit. *A. Gehl.* 5, 189.

LAUGIER. Cerium und Ceriumoxyde. *Ann. Chim.* 89, 306; auch *Schw.* 19, 54.

HISINGER. Ceriumoxyde. *Schw.* 17, 424; auch *Ann. Chim.* 94, 108.

THOMSON. *Gilb.* 44, 123.

GAHN u. BERZELIUS. Trennung des Ceriums von der Yttererde. *Schw.* 16, 248.

MOSANDER. Metallisches und Schwefel-Cerium. *BERZELIUS's Lehrbuch* 1826, 2, 416. — Ferner: *Kastn. Arch.* 10, 470; *Ausz. Pogg.* 11, 406.

BERINGER. Cerium und Ceriumoxyd. *Ann. Pharm.* 42, 134.

[WATTS. Ueber den Phosphocerit und die Trennung von Cerium, Lanthan und Didym (*Quart. Journ. of Chem. Soc.* 2, 131.) W.]

Cerer, Cererium, Cerium.

Geschichte. Die Ceriumoxyde wurden 1803 gleichzeitig von KLAPROTH und von HISINGER u. BERZELIUS entdeckt.

Vorkommen. Sehr selten; im kohlensauren Ceroxydul, im Edwardsit und Monacit (phosphorsauren Ceroxydul), im neutralen und basischen Fluorcerium, im Ytterocerit, mit Kieselsäure u. s. w. im Cerit, Allanit, Orthit, Pyrorthit und Gadolinit, — mit Titansäure u. s. w. im Aeschinit, Mosandrit und Polymignit, — mit Tantsäure u. s. w. im Euxenit, Fergusonit und Pyrochlor; auch im Mikrolith und Tschewkinit.

Darstellung. Man zersetzt Chlorcerium, welches frei von Oxydul und Wasser ist, durch Kalium in der Hitze, und zieht das erzeugte Chlorkalium mit Weingeist oder Wasser aus. MOSANDER. — Um reines Chlorcerium zu erhalten, leitet man über, in einer 10 Zoll langen Glasröhre befindliches Schwefelcerium getrocknetes Chlorgas, erhitzt nach dem Austreiben aller Luft die Röhre mit der Weingeistlampe, bis die Zersetzung unter Erglimmen erfolgt, welches sich dann erhält ohne weitere Erhitzung von Aufsen. Nach völliger Zersetzung verjagt man den Chlorschwefel aus der Röhre durch Erwärmen im Strome des Chlorgases, entfernt dieses hierauf durch einen [251] Strom getrockneten Wasserstoffgases. Hierauf bringt man in den Anfang des Röhre ein Stück Kalium, erhitzt unter fortwährender Durchleitung von Wasserstoffgas zuerst gelinde, um den Steinöldampf fortzuführen, dann stärker, sowohl das Kalium, als das diesem zunächst befindliche Chlorcerium, so dass die vom Wasserstoffgas aufgenommenen Kaliumdämpfe zum Chlorcerium gelangen. Dieses zersetzt sich unter schwachem Erglühen; aber bei zu reichlicher Verdampfung des Kaliums unter heftigem Erglühen und schwacher Verpuffung. So oft das Kaliumstück verdampft ist, legt man nach dem Erkalten der Röhre ein frisches Stück hinein und fährt so fort, bis die Kaliumdämpfe unverändert durch die Röhre gehen. Nach dem Erkalten zerschneidet man die Röhre, damit sich die vom Kalium zurückgebliebenen kohligen Theile nicht dem Cerium beismengen. Aus der dunkelbraunen Masse zieht man durch Weingeist von 0,85 spec. Gew. das Chlorkalium aus, worauf man das Cerium schnell auswäscht und trocknet. Zieht man, statt mit Weingeist, mit Wasser aus, so entwickelt sich Wasserstoffgas und bildet sich etwas Ceriumoxydulhydrat, welches sich dem Cerium beismengt. — Chlorcerium, welches Oxydul beigemischt hält, liefert mit Kalium kein Cerium; dessgl. nicht solches, welches noch ein wenig Wasser hält; dasselbe gibt mit Kalium eine explosionsartige Zersetzung, und der Rückstand hält ein Gemisch von Chlorcerium mit Ceriumoxydul. MOSANDER. — 2. Chlorcerium, nach Weise 2) mit Salmlak bereitet, wird durch Kalium oder Natrium ohne Feuerentwicklung

zersetzt, Man bringt daher in das zugeschmolzene Ende einer etwas starken Glasröhre eine Kugel Natrium, darüber Chlorcerium, darüber eine Natriumkugel u. s. f., erhitzt die Röhre zwischen Kohlenfeuer, bis sie anfängt welch zu werden, zerschneidet sie nach dem Erhalten in Stücke, wirft diese in ein Glas voll kaltes Wasser, wäscht das als graues schweres Pulver niederfallende Cerium wiederholt mit kaltem Wasser, welches frei von Kohlensäure ist, entfernt die hierbei gebildeten Flocken von oxydirtem Cerium durch Schlämmen, wäscht das Cerium zuletzt mit Weingeist und trocknet es rasch. **BERINGER.**

Ceriumoxyd, im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert kein Metall, bloß Oxydul. **MOSANDER, BERINGER.**

VAUQUELIN erhielt durch Weisglühen des weinsauren Ceriumoxyduls in einem Kohlentiegel eine Legirung von Cerium mit Eisen in kleinen, weissen, metallglänzenden Körnern, welche spröder und härter als Guss Eisen waren, blättriges Gefüge zeigten, und so wenig betrugen, dass **VAUQUELIN** eine Verflüchtigung des größten Theils des Ceriums vermuthete; diese von **H. DAVY** und **LAUGIER** bezweifelte Flüchtigkeit des Metalls scheint durch **THOMSON** und **CHILDREN** (*Ann. Phil.* 2, 147; auch *Schw.* 13, 108), welche kiesensaures Cerium, im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, vollständig verflüchtigten, bestätigt.

Durch Glühen des ameisensauren Ceroxyduls in einer Glasröhre vor dem Löthrohr erhielt **GÖBEL** (*Schw.* 67, 78) Cerium, nur mit wenig Oxydul verunreinigt, als eine stahlgraue zusammengebackene Masse, zu einem grauen Pulver zerreibbar, welches unter dem Polirstahl wieder hier und da Metallglanz annahm, weder in erhitzter Salzsäure, noch Salpetersäure, aber in Salpeter-Salzsäure löslich. Nach **BERINGER** lässt sich auf diese Weise kein Metall erhalten.

CLARKE erhielt vor seinem Knallgasgebläse ein eisenfarbenedes, sehr hartes Korn.

Eigenschaften. Graues Pulver, dem gepulverten Platinschwamm ähnlich, wird unter dem Polirstahl metallglänzend. **BERINGER.** — Dunkelrothbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl matten Metallglanz mit graulicher Farbe erhält. Das Pulver ist um so mehr rosenroth, je mehr ihm Oxydul und Chlorcerium-Oxydul beigemengt ist. **MOSANDER.**

[Atomgewicht des Ceriums. 46,16 (**BERINGER**); 45,8 (**RAMMELSBERG**) 46,0 (**HERMANN**); 47,26 (**MARIGNAC** *Arch. Ph. Nat.* 8, 265; *Ann. Pharm.* 68, 212.) **W.**]

[252]

Verbindungen des Ceriums.

Cerium und Sauerstoff.

A. Ceriumoxydul. CeO .

Ceroxydul, Cereroxydul, weisses Ceriumoxyd, Klaproths Ochroterde.

Bildung. Das Cerium zersetzt kaltes Wasser sehr langsam, gleich dem Mangan ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelnd, und riecht daher auch an der Luft widrig; Wasser von 90 bis 100° zersetzt es unter lebhafter Gasentwicklung. **MOSANDER.** Hierbei entsteht Oxyd-Oxydul-Hydrat. **BERINGER.** [Oder wohl Oxydulhydrat, welches sich durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt?] In, auch sehr stark verdünnten, Säuren löst sich das Cerium rasch unter Wasserstoffgas-Entwicklung zu Ceroxydulsalz auf; auch mit Vitriolöl entwickelt es Wasserstoffgas, doch viel mehr bei Wasserzusatz. **MOSANDER.**

Ceroxyd, im Kohlentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, sintert zu Oxydul zusammen, welches unter dem Mikroskop kleine gelbliche durchscheinende Theilchen darstellt. **BERINGER.** — Weder Kohle im Gebläsefeuer, noch mit Kaliumdampf beladenes Wasserstoffgas bei starker Rothglühhitze reducirt aus dem Cerium-Oxyd oder -Oxydul das Metall. **MOSANDER.**

Berechnung nach HISINGER.

Ce	46	85,19
O	8	14,81
CeO	54	100,00

$$\text{CeO} = 574,7 + 100 = 674,7. \text{ BERZELIUS.}$$

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Ceroxydul-Hydrat.

Darstellung. a. Aus Cerit. 1. KLAPROTH kocht den gepulverten Cerit mit 5 Th. wässriger Salzsäure, dampft die Lösung zur Abscheidung der Kieselerde zur Trockne ab, löst sie wieder in Wasser, neutralisirt das Filtrat genau mit Ammoniak, fällt dann durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd, filtrirt und fällt durch Ammoniak das Ceroxydulhydrat. — 2. HISINGER u. BERZELIUS dampfen die Auflösung des gebrannten Cerits in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, nehmen den Rückstand in Wasser auf, fällen das Filtrat durch Ammoniak, lösen den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, neutralisiren die Flüssigkeit durch Kali, und fällen durch einfach-weinsaures Kali weinsaures Ceroxydul. Dieses, gewaschen und getrocknet, lässt beim Glühen im bedeckten Tiegel Oxyd-Oxydul, woraus sich durch Lösen in Säuren und Füllen mit Ammoniak das Oxydulhydrat erhalten lässt. — 3. BERZELIUS dampft die Auflösung des geglühten Cerits in Salpetersalzsäure zur Trockne ab; erhitzt gelinde, nimmt in Wasser auf, fällt durch benzoensaures Ammoniak das Eisenoxyd, filtrirt, schlägt durch Ammoniak nieder, löst das gefällte Ceroxydoxydul-Hydrat in Salzsäure, dampft die Auflösung in einer Retorte ab, und glüht den Rückstand so lange, als [253] sich noch Chlor entwickelt. Das so erhaltene Einfach-Chlorcerium löst er in Wasser, worauf er durch Kali das Oxydulhydrat fällt. — 4. LAUGIER löst den Cerit in Salpetersalzsäure, dampft zur Trockne ab; nimmt in Wasser auf, filtrirt, fällt Ceroxydul und Eisenoxyd durch Ammoniak, und digerirt den Niederschlag mit überschüssiger Keesäure, welche das Eisenoxyd vollständig auflöst, während sie mit dem Ceroxydul eine unlösliche Verbindung erzeugt, aus der sich durch Ammoniak das Oxydulhydrat ausscheiden lässt. — 5. BERINGER dampft die Lösung des Cerits in erhitzter Salpetersalzsäure zur Trockne ab, zieht mit Wasser aus, fällt durch Hydrothion Kupfer und Wismuth, leitet durch das Filtrat Chlorgas, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, neutralisirt es mit kohlensaurem Natron, versetzt es dann mit essigsaurem Natron und kocht zur Fällung des Eisenoxys, filtrirt und fällt das Ceroxydulhydrat durch Ammoniak, während Kalk und Kobalt gelöst bleiben. — 6. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, 202) befreit das Ceroxydul vom Eisenoxyd, indem er die neutrale salzsaure Lösung mit Kupferoxyd kocht, welches blofs das Eisenoxyd niederschlägt, worauf er aus dem Filtrate durch Hydrothiongas das Kupfer fällt, dann wieder filtrirt und das Cer durch Ammoniak niederschlägt. — 7. In derselben Absicht fällt DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 245) das Eisenoxyd in der Kälte durch kohlensauern Baryt, worauf er aus dem Filtrate den gelösten Baryt durch Schwefelsäure entfernt, wieder filtrirt und das Ceroxydul durch kohlensaures Kali fällt. — 8. Soll der Cerit durch Salpetersalzsäure völlig zersetzt werden, so muss er sehr fein gepulvert sein, und wiederholt mit frischen Mengen derselben behandelt werden; daher ist Vitriolöl vorzuziehen, jedoch gleich anfangs in grossem Ueberschuss, weil er sonst

damit unter starker Wärmeentwicklung zu einer steinharten Masse erstarrt, die mit Wasser nur schwierig aufzuweichen ist. Man erhitzt daher Ceritpulver mit überschüssigem Vitriolöl mehrere Stunden, zieht nach dem Erkalten die schwefelsauren Salze mit kaltem Wasser aus, weil sich in der Hitze schwerlösliches schwefelsaures Ceroxydul niederschlägt, hängt in das Filtrat, ohne es zuvor zu neutralisiren, Krystallrinden von schwefelsaurem Kali, bis es sich in der Kälte damit gesättigt hat, sammelt das gefällte schwefelsaure Ceroxydul-Kali auf dem Filter, wäscht es mit der kalten gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's, und schmelzt entweder das schwefelsaure Ceroxydul-Kali mit kohlen-saurem Natron, worauf Wasser schwefelsaures Kali und Natron löst und Ceroxyd zurücklässt, oder setzt es, mit Kohle gemengt, der Weissglühhitze aus, zieht aus dem Rückstand das Schwefelkallum mit Wasser, löst das zurückbleibende Schwefelcerium in verdünnter Salpetersäure, dampft ab und glüht, wodurch Ceroxyd [254] erhalten wird. BERINGER. — MAXX (*Schw.* 52, 481) empfiehlt, den Cerit auch vor der Behandlung mit Schwefelsäure zu glühen, wodurch er sehr mürbe und löslicher werde. — [9. MARGNAC (*Ann. Pharm.* 8. 265.) mischt zerriebenen Cerit mit concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale zu einem dicken Brei und erwärmt. Es findet eine heftige Einwirkung statt, die Masse erhitzt sich stark, und wird weiss; ein Theil der Säure verflüchtigt sich, und ein trocknes weisses Pulver bleibt zurück. Dieses wird in einen irdenen Tiegel gebracht und einige Zeit einer Hitze ausgesetzt, die nicht bis zum Rothglühen steigt. Nach dem Erkalten wird es in kaltes Wasser geschüttet, in dem man sorgfältig vermeidet, grössere Mengen auf einmal einzutragen, weil es sich sonst erhitzen und zusammen backen würde. Dabei löst sich schwefelsaures Ceroxydul auf; Kieselsäure und Eisenoxyd bleiben zurück und werden abfiltrirt. Beim Kochen des Filtrates wird das Cerium als basisches schwefelsaures Salz gefällt, aus diesem sind die reinen Oxyde leicht zu erhalten.

b. Aus Phosphocerit. Das Mineral wird mit mässiger starker Schwefelsäure gekocht, bis das Ganze zu einer breiigen Masse geworden ist. Diese wird nach dem Erkalten mit Wasser digerirt und die klare Flüssigkeit abgegossen; der ungelöste Rückstand wird von Neuem mit Schwefelsäure gekocht und diese Behandlung so lange wiederholt, bis nichts als eine geringe Menge Kieselerde zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak versetzt, um den grössten Theil der Schwefelsäure zu neutralisiren, und das Cerium u. s. w. durch klee-saures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist ein schweres krystallisches Pulver; er wird gewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch dunkelbraunrothes oder ziegelrothes Ceroxyd erhalten wird, gemischt mit Lanthan- und Didym-Oxyd. Diese Masse löst sich leicht unter Chlor-entwicklung in heisser Salzsäure, die Lösung enthält Einfach-Chlorcerium, aus welchem das Oxydul durch Fällung mit Kali erhalten wird. W.]

Alles auf eine dieser Weisen aus dem Cerit erhaltene Ceroxydul-Hydrat hält ungefähr 40 Proc. Lanthanerde nebst etwas Didymoxyd beigemengt. Zur Scheidung der Lanthanerde löst man das Ganze in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, glüht bis zur Verjagung der Salpetersäure, und behandelt das zurückbleibende Gemeng

von Ceroxyd und Lanthanerde bei gelinder Wärme einige Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 50 bis 100 Th. Wasser. Die Lanthanerde löst sich mit sehr wenig Ceroxyd, und lässt Ceroxyd mit sehr wenig Lanthanerde und dem Didymoxyd ungelöst. MOSANDER. Die Scheldung ist deshalb unvollständig, weil das gefällte Oxydgemenge häufig etwas basisches Salz oder ein Alkalisalz enthält; deshalb löse man das durch Salpetersäure vom meisten Lanthan befreite Ceroxyd in Salzsäure, neutralisire die Lösung möglichst genau mit Ammoniak, füge essigsäures Ammoniak hinzu, fälle durch klee-saures Ammoniak, sammle das klee-saure Ceroxydul auf einem doppelten Filter (weil es durch ein einfaches mit hindurchläuft), glühe es nach dem Auswaschen und Trocknen, und behandle es nochmals mit verdünnter Salpetersäure, um den Rest der Lanthanerde zu entziehen. TH. SCHKEER (*Pogg.* 56, 498). — [WATTS fand nicht die geringste Schwierigkeit beim Filtriren und Auswaschen des klee-sauren Ceroxyduls, mochte es rein oder mit Lanthan und Didym gemischt sein. Der Niederschlag ist anfangs gallertartig, wird aber nach wenigen Minuten schwer und krystallisch und kann dann sehr leicht auf dem Filter oder durch Decanthiren ausgewaschen werden.]

Die Trennung des Ceriums von Didym und Lanthan beruht auf dem Umstande, dass das Cerium 2 Oxyde bildet, Ceroxydul und Ceriumoxyd, von denen das letztere in verdünnten Säuren fast unlöslich ist — während die Oxyde von Lanthan und Didym von verdünnten Säuren leicht gelöst werden, und dass ferner Lanthanoxyd sich leichter als Didymoxyd löst, besonders wenn die Säure sehr verdünnt ist und kalt erhalten wird. Wenn daher die gemengten Oxyde kurze Zeit mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt werden, so löst sich der größte Theil des Lanthans mit geringen Mengen von Cerium und Didym. Wenn aber die Einwirkung lange fortgesetzt wird, besonders wenn man gelinde erwärmt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit abgiefst und durch neue Säure ersetzt, so wird fast alles Didym mit dem Lanthan ausgezogen und fast reines, nur mit geringer Menge der anderen beiden Oxyde verunreinigtes Ceriumoxyd bleibt zurück. Um das Ceriumoxyd ganz rein zu erhalten digerirt MARIIGNAC (*Ann. Pharm.* 68, 213) den Rückstand mit mäßig starker Salpetersäure, welche die letzten Spuren von Lanthan und Didym zugleich mit etwas Ceriumoxyd auflöst. — Bei dieser Methode der Trennung des Ceriums von den beiden andern Metallen findet der Uebelstand statt, dass das Ceriumoxyd durch die Digestion mit der sauren Flüssigkeit in einen so feinvertheilten Zustand kommt, dass es tagelang in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, ohne sich abzusetzen, und beim Filtriren und Auswaschen mit reinem Wasser zuerst durch das Filtrum geht und dieses bald gänzlich verstopft. Diesem Uebelstande kann man einigermaßen dadurch begegnen, dass man die Flüssigkeit erwärmt und das Waschwasser mit Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak versetzt; das Ammoniaksalz wird nachher durch Glühen verjagt. Wenn jede Spur von Lanthan und Didym auf diese Weise entfernt ist und das rückständige Ceriumoxyd geglüht wurde, um die Salpetersäure und das Ammoniaksalz zu verjagen, so bleibt Ceriumoxyd-Oxydul von blassgelber Farbe zurück. Wird dieses Oxyd mit einem Gemenge von starker Schwefel- und Salzsäure (es ist unlöslich in Salzsäure allein) gekocht, bis die Flüssigkeit farblos ist und kein Chlor mehr entwickelt, so erhält man eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, aus dieser wird durch einen Ueberschuss von kaustischem Kali reines Ceroxydul gefällt. WATTS.

Nach einer andern Trennungsmethode verwandelt man die 3 Metalle in Chlorverbindungen (z. B. durch Behandlung des rohen rothbraunen Oxydes mit helfser starker Salzsäure, worin es sich leicht mit Chlorentwicklung auflöst) fällt mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge und leitet durch die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Niederschlag einen Strom Chlorgas. Das Didym- und Lanthanoxyd löst sich in dem dabei entstandenen Gemenge von Chlorkalium, unterchlorigsaurem Kali und freier unterchloriger Säure, während das Ceroxydul in Ceroyd verwandelt wird und ungelöst bleibt. Der Niederschlag nimmt zuerst eine violett-blaue Farbe an, wird dann gelb und zuletzt tief pommeranzengelb; alsdann ist

die Flüssigkeit vollkommen mit Chlor gesättigt und hat eine gelbe Farbe. Das Ganze wird nun 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäße stehen gelassen und darauf die Flüssigkeit von dem unlöslichen Ceriumoxyd abfiltrirt. Auf diese Weise trennte MOSANDER zuerst diese Oxyde (*Phil. Mag. J.* 28, 241). Nach ihm ist das so erhaltene Ceriumoxyd ganz frei von Lanthan und Didym. — WATTS findet jedoch, dass es, wenn man diese Operation nur einmal anwendet, noch beträchtliche Mengen Lanthan und Didym enthält, und dass diese nur durch mehrmalige Wiederholung der Operation davon getrennt werden können. Es ist daher besser, anstatt die Flüssigkeit einen Tag lang mit dem Niederschlage in Berührung zu lassen, sie abzugießen, frische Kalilauge aufzugießen, wieder bis zur Sättigung Chlorgas hindurch zu leiten, und diese Behandlung so lange zu wiederholen, bis die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit, wenn sie so lange gekocht wurde bis die gelbe Farbe verschwindet (wobei sich eine geringe Menge Ceriumoxyd ausscheidet und abfiltrirt werden muss), mit Kalilauge keinen Niederschlag mehr gibt. Das Ceriumoxyd ist nun zwar vollkommen frei von Lanthan und Didym, enthält aber noch beträchtliche Mengen unterchlorige Säure und Kallsalze. Die leichteste Methode, es zu reinigen, ist, es in kochender Salzsäure zu lösen (es löst sich mit Chlorentwicklung und bildet CeCl_3) und mit kleeurem Ammoniak zu fällen. Das gefällte kleeure Salz — das sich leicht auswaschen lässt und alsdann frei von jeder Verunreinigung ist — kann durch Glühen in Ceriumoxyd, das Ceriumoxyd durch Kochen mit Salz- und Schwefelsäure in schwefelsaures Ceroxydul umgewandelt, und hieraus das Ceroxydul durch Kalilauge gefällt werden. Dieses Verfahren ist zwar mühsam, aber sicher, und kann auch angewendet werden, um die Gegenwart des Ceriums aufzufinden, wenn es in geringen Mengen mit Lanthan und Didym vermischt ist.

Viel leichter wird die Trennung des Ceriums von Lanthan und Didym bewirkt, wenn man das rohe rothbraune Oxyd, welches man durch Glühen der Verbindung der gemengten Oxyde mit Kleeure erhalten, mit einer Salmiaklösung kocht. Lanthan- und Didymoxyd lösen sich, in Chlorverbindungen verwandelt, unter Entwicklung von Ammoniak auf, und reines Ceriumoxyd bleibt zurück. Das Kochen muss einige Stunden lang fortgesetzt, die Flüssigkeit ein oder mehrmal abgegossen und durch frische Salmiaklösung ersetzt werden. Dies wird so lange wiederholt, bis die abgegossene Flüssigkeit mit kleeurem Ammoniak keinen Niederschlag mehr gibt. Das Ceriumoxyd hat nun eine helle Lederfarbe, es wird auf einem Filter gesammelt und mit salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen, mit reinem Wasser läuft es durch das Filtrum. Die Ammoniaksalze werden durch Glühen verjagt und das Ceriumoxyd in Oxydul umgewandelt. Dies ist von allen das leichteste und beste Verfahren. Die Lösung von Lanthan und Didym ist ganz frei von Cerium (wie es eine Behandlung mit Chlorgas bewies) und das Ceriumoxyd ist frei von jeder Spur Lanthan und Didym. WATTS. (*Qu. J. of Chem. Soc.* 2, 131.)

Nach L. L. BUONAPARTE (*Compt. rend.* 16, 1003) kann Cerium von Didym durch Valeriansäure getrennt werden. Man fällt die Hydrate mit Kalilauge, verwandelt das Ceroxydul in Oxyd, löst das Ganze in Salpetersäure und entfernt den Ueberschuss derselben durch gelindes Erwärmen; mischt mit wenig Wasser und fügt tropfenweis eine gesättigte Lösung von Valeriansäure hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist valeriansaures Ceriumoxyd, die valeriansaure Didymverbindung bleibt in Lösung. — Der Entdecker dieser Methode hat nicht nachgewiesen, ob das Lanthanoxyd durch Valeriansäure gefällt wird oder gelöst bleibt, aber nach seiner großen Uebereinstimmung mit dem Didym in dem Verhalten zu andern Säuren kann man vermuthen, dass es in der Lösung bleiben wird. WATTS.]

Indem die Beimengung von Lanthanerde und Didymoxyd bis auf die neueste Zeit übersehen wurde, beziehen sich alle hier zusammengestellte Angaben über die Verbindungen des Ceriums auf das Lanthan- und Didymbaltige, selbst die von MOSANDER. Nur die Versuche von BERINGER und RAMMELSBERG sind mit lanthanfreiem Cerium angestellt. Aber bei der großen Aehnlichkeit dieser Metalle scheint es, dass die Angaben durch die Untersuchung der reinen Ceriumverbindungen keine große Abänderungen erleiden werden. [Sie werden hauptsächlich die Eigenschaften des Ceriumoxydes und die Farbe der Ceroxydulsalze betreffen. W.]

Das Ceroydulhydrat ist ein weißes Pulver, welches an der Luft durch Oxydation schnell gelb wird. BERZELIUS.

b. Mit Säuren bildet das Ceroydul die *Ceroxydulsalze*. Das Ceroydulhydrat löst sich leicht in Säuren. Die unauf löslichen Ceroydulsalze sind weiß; die löslichen geben mit weniger Wasser eine amethystrothe, mit mehr eine farblose [255] Lösung. Die rothe Farbe rührt weder von Kobalt noch von Mangan her, BERINGER; vielleicht von Didym. Die löslichen schmecken süß, schrumpfend und röthen auch bei völliger Sättigung der Säure Lackmus. Alle Ceroydulsalze, deren Säure flüchtig oder leicht zerstörbar ist, verlieren ihre Säure beim Glühen, nur nicht das schwefelsaure Ceroydul-Kali. — Aus den gelösten Ceroydulsalzen fallen Ammoniak und Kali das Oxydulhydrat in weißen voluminösen Flocken, die sich im Ueberschuss des Alkali's nicht wieder lösen. Eben so wirken Hydrothion-Alkalien unter Freiwerden des Hydrothions. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Ammoniak oder Kali fällt kohlensaures Oxydul in weißen Flocken, die sich im Ueberschuss des kohlensauren Alkali's ein wenig lösen. — Phosphorsaures Natron fällt aus den neutralen Salzen weißes phosphorsaures Oxydul, leicht in Salpetersäure löslich. — Eine gesättigte Lösung des schwefelsauren Kali's fällt aus den nicht zu verdünnten Ceroydulsalzen sogleich oder nach einiger Zeit krystallisch-körniges schwefelsaures Ceroydul-Kali. — Arsensaures Kali gibt einen weißen Niederschlag. — Kleesäure und kleesaure Alkalien fallen, wenn die Säure des Cersalzes nicht zu sehr vorherrscht, weißes, anfangs käsiges, dann feinpulvrig werdendes, kleesaures Ceriumoxydul, nur in einem großen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löslich. — Weinsaures Kali gibt einen leicht in Säuren löslichen Niederschlag. — Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak erzeugt bei höchstens 100facher Verdünnung einen weißen käsigen Niederschlag. — Einfach-Cyaneisenkalium fällt weißes Cyaneisencerium, in Salpetersäure löslich. — Keine Fällung bewirken: Hydrothion, Zink, Eisen, kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk, Aenderthalb-Cyaneisenkalium und Galläpfeltinctur.

B. Ceriumoxyd-Oxydul.

Bildet sich beim Glühen des Oxyds mit Wasserstoffgas, und beim heftigen Glühen des kohlensauren oder kleesauren Oxyduls (wobei diese Säuren etwas Sauerstoff an das Oxydul abtreten) in einer Retorte. — Citronengelbes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, zu Oxyd verbrennt, und sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor löst. BERZELIUS. Verdünnte Säuren ziehen das Oxydul aus, und lassen das Oxyd zurück. BERINGER.

Da 100 Th. lanthanfreies Ceroxyd bei der Reduction durch Wasserstoffgas zu Oxyd-Oxydul 1,176 Th. Sauerstoff verlieren, so ist dieses $= \text{CeO} + 4(\text{Ce}^2\text{O}^3)$.
BERINGER.

Das *Ceriumoxydoxydul-Hydrat* bildet sich, nach VAUQUELIN neben etwas kohlensaurem Oxydul, beim Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft, als eine gelbe Materie. BERZELIUS.

[256]

C. *Ceriumoxyd*. Ce^2O^3 .

Bildung. Das an der Luft erhitzte Metall verbrennt mit glänzender Flamme und lebhaftem Funkensprühen zu Oxyd. MOSANDER, BERINGER. Oxydulhydrat und Oxyd-Oxydul verwandeln sich, an der Luft geglüht, in Oxyd. Beim Glühen des salpetersauren Ceriumoxyduls erhält man das Oxyd als Rückstand. [Nach MARIIGNAC ist das so erhaltene Oxyd das Oxyd-Oxydul und besteht aus $3\text{CeO} + 2\text{Ce}^2\text{O}^3$. MOSANDER gibt an, dass das durch Glühen des salpetersauren Salzes entstandene Oxyd auch Oxydul enthält. (Phil. Mag. J. 28, 241). W.]

Eigenschaften. Im reinen Zustande weißes oder kaum gefärbtes Pulver; [Zitrongelb, nach stundenlangem Glühen bekommt es einen röthlichen Ton, aber ohne die geringste Spur von Braun. MOSANDER. Rehfärben oder lachsroth. WATTS.] unschmelzbar, geschmacklos. MOSANDER. Das gewöhnliche, Didym-haltige Oxyd ist braunroth, nach KARSTEN von ungefähr 5,6059 spec. Gewicht.

Berechnung nach HISINGER.

2 Ce	92	79,31
3 O	24	20,69
Ce ² O ³	116	100,00

$$\text{Ce}^2\text{O}^3 = 1149,4 + 300 = 1449,4. \text{ BERZELIUS.}$$

Zersetzungen. Durch Glühen mit Wasserstoffgas in Oxydoxydul. BERZELIUS. Bei schwachem Glühen in Wasserstoffgas entfärbt sich das Oxyd, aber nur mit unbedeutendem Gewichtsverlust. BERINGER. — Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure in salzsaures Oxydul unter Entwicklung von Chlorgas.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Das *Hydrat* wird aus den Ceroxydsalzen durch fixe Alkalien als eine schleimige, hellgelbe, beim Trocknen dunkler werdende Materie gefällt. BERZELIUS. Das didymfreie Hydrat ist schwefelgelb. MOSANDER.

b. In Säuren ist das Oxyd leicht, jedoch nur in geringer Menge löslich. Die Ceroxydsalze sind in festem Zustande gelb oder roth, ihre Lösung ist gelb oder rothgelb und schmeckt säuerlich-süß und sehr herb. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie unter Chlorentwicklung in Oxydulsalze verwandelt. Fixe Alkalien fällen aus ihrer Lösung das reine Hydrat; Ammoniak meistens ein basisches Salz; und schwefelsaures Kali ein gelbes Doppelsalz.

Cerium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Cerium? — Durch heftiges Glühen des mit Oel befeuchteten Ceroxyduls in einer Porcellanretorte erhielt LAUGIER eine schwarze, glänzende Materie, vom Gewichte des angewandten Oxyduls, welche sich von selbst an der Luft entzündete und zu braunem Oxyd verbrannte. — Kleesaures Ceroxydul, in

einer Porcellanretorte schwach geglüht, dann mit Säure behandelt, lässt ein braunschwarzes, darin unlösliches Pulver, welches, an der Luft erhitzt, mit Lebhaftekeit zu Ceroxyd von gleichem Gewicht verglimmt. Hiernach wäre es CeC^2 , sofern $2CeC^2$ und Ce^2O^3 gleichviel wiegen. Ein ähnliches schwarzes Pulver erhält man bei gelindem Glühen des weinsauren Ceroxyduls. MOSANDER.

A. *Kohlensaures Ceriumoxydul*. — Ceriumoxydulhydrat zieht die Kohlensäure aus der Luft und aus dem Wasser an sich und verwandelt sich in ein weißes körniges Pulver; [257] der aus Ceroxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien erhaltene Niederschlag zeigt nach dem Trocknen silberglänzendes Ansehen und ist sehr leicht. VAUQUELIN. Der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak erscheint anfangs in weißen amorphen Flocken, diese verwandeln sich aber unter der Flüssigkeit in 3 Tagen in glänzende Krystallschuppen, die sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden, leicht vom Filter abzunehmenden Masse vereinigen. BERINGER.

	Berechnung.		BERINGER.	KLAPROTH.	HISINGER.	VAUQUELIN.
CeO	54	52,43	53,31	65	57,9	57
CO ²	22	21,36	21,91	23	42,1	43
3 HO	27	26,21	24,78	12		
CeO, CO ² + 3 Aq	103	100,00	100,00	100	100,0	100

Bei abgehaltener Luft hält das Salz gelindes Glühen ohne Zersetzung aus, und wird bei stärkerem unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu Oxyd-Oxydul; bei hinzutretender Luft erfolgt die Zersetzung leichter, und es bleibt Oxyd. HISINGER u. BERZELIUS. — Das Salz ist in Wasser und wässriger Kohlensäure unlöslich. VAUQUELIN.

B. *Kohlensaures Ceriumoxyd*. — Durch doppelte Affinität. — Schmutzig-weiß. Leicht in Wasser löslich.

	Berechnung.		HISINGER.
Ce ² O ³	116	63,74	63,83
3 CO ²	66	36,26	36,17
Ce ² O ³ , 3 CO ²	182	100,00	100,00

Cerium und Phosphor.

A. *Phosphor-Cerium*. — Cerium, mit Phosphor bis zu dessen Siedpunct erhitzt, verbindet sich nicht damit. MOSANDER. — Leitet man über, in einer Porcellanröhre weißglühendes Ceroxyd Phosphorwasserstoffgas und lässt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man ein graues Pulver, wohl ein Gemenge von Phosphor-Cerium und phosphorsaurem Ceroxydul. An der Luft erhitzt, wird es allmählig weiß; selbst in den concentrirtesten Säuren löst es sich nur schwierig und ohne Gasentwicklung, als phosphorsaures Ceroxydul. MOSANDER.

B. *Phosphorsaures Ceriumoxydul*. — Durch Fällung eines aufgelösten Ceroxydulsalzes mittelst der Phosphorsäure oder eines phosphorsäuren Salzes. — Weißes Pulver; unlöslich in Wasser und in wässriger Phosphorsäure, wenig in Salz- und Salpeter-Säure. HISINGER u. BERZELIUS. Es wird bei heftigem Glühen im Kohlentiegel weder geschmolzen, noch reducirt, sondern backt nur zusammen. MOSANDER.

Findet sich unrein im *Monazit* und *Edwardsit*, welche dasselbe Fossil zu sein scheinen. *Monazit*: Fig. 85, nebst Abstumpfung der Ecke zwischen u^1 , u und l ; $l : u = 100^\circ$; $u^1 : u = 95^\circ 30'$; $l : a = 137^\circ 30'$ [258]; l zu der Fläche

zwischen u' , u und $i = 140^\circ 30'$; $i : f = 125^\circ$. BROOKE (*Phil. Mag. Ann.* 10, 189). — Schiefe rhombische Säule von 4,922 bis 5,019 spec. Gew. BRÜTHAUP. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung, mit Rücklassung eines weissen Pulvers. Hält 1,68 Kalk, 26,00 Ceroxyd, 23,40 Lanthanerde, 1,86 Manganoxydul, 17,95 Thorerde, 2,10 Zinnoxid, 28,50 Phosphorsäure, Spuren von Kali und Titanoxid (Ueberschuss 1,49). KERNSTEN (*Pogg.* 47, 385). — *Edwardsit*: Schiefe rhombische Säule, die Basis schief auf die scharfe Seitenkante gesetzt, deren Winkel $= 85^\circ$, und welche abgestumpft ist. Spaltbar nach der Basis und nach der längern Diagonale; von 4,2 bis 4,6 spec. Gew.; vor dem Löthrohr an den Kanten zu klarem Glas schmelzbar; wenig durch Salpetersalzsäure angreifbar. Hält 56,53 Ceroxydul, 4,44 Alaunerde, 7,77 Zirkonerde, 3,33 Kieselerde, 26,66 Phosphorsäure, Spuren von Bittererde, Süßerde und Eisenoxidydul (Verlust 1, 27). SHEPARD (*Sill. amer. J.* 32, 162; auch *J. pr. Chem.* 12, 185). vgl. G. ROSK (*Pogg.* 49, 223).

[*Kryptolith* von WÖHLER im rosenfarbenen Apatit von Arendal in Norwegen entdeckt. Wird der Apatit in Salpetersäure gelöst, so bleibt der Kryptolith ungelöst zurück mit mikroskopischen Krystallen von Magnetisenstein, Hornblende und einem noch nicht bestimmten hyalithrothen Mineral, welches ebenfalls Cerium enthält. Die Krystalle des Kryptolith bilden ungefähr 1 Linie lange sechseckige Säulen von weißgelber Farbe. In mäßiger Hitze erleiden sie weder im Aussehen noch im Gewicht eine Veränderung. Spec. Gewicht 4,6. — Durch starke Schwefelsäure zersetzt, indem das Ganze zu einer trockenen erdigen Masse wird. Hält:

Ceriumoxyd . . .	73,70
Eisenoxyd . . .	1,51
Phosphorsäure . .	27,37
	102,58

Der Ueberschuss rührt daher, dass das in dem Mineral enthaltene Ceroxydul durch Glühen zu Ceriumoxyd wird. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 57, 268).

Phosphocerit. Von OLLIVE SIMS in dem Kobalterz vom Johannisberg in Schweden entdeckt, worin es ungefähr $\frac{1}{1000}$ ausmacht. Bleibt zurück, wenn das Erz nach dem Rösten, um das Kobalt auszuziehen, mit Salzsäure behandelt wird. Graugelbes Krystallpulver, in welchem sich eine geringe Menge kleiner, dunkel-purpurfarbener Krystalle findet, welche stark vom Magnet angezogen werden, und aus kobaltoxydhaltigem Magnetisen zu bestehen scheinen. — Die Krystalle des Phosphocerit erscheinen unter dem Mikroskop in zwei Formen, theils als irreguläre Oktaeder, theils als 4seitige Säulen mit 4seitiger Spitze; beide Formen scheinen dem 2 und 2gliedrigen X-System anzugehören. Härte 5 bis 5,5. CHAPMAN (*Qu. J. of Chem. soc.* 2, 154). Spec. Gew. 4,78. WATTS. Vor dem Löthrohr verglast er an den Ecken und an der Oberfläche und färbt die Flamme zugleich schwach grün. Mit den gewöhnlichen Löthrohrreagentien gibt er die Reactionen des Ceriums; Phosphorsalz und Boraxglas ertheilt er eine schwache blaue Färbung, die entweder einem Didymgehalte zukommt oder durch die Beimengung einer geringen Menge des Kobalterzes bedingt wird. Mit Borax und Eisendraht gibt er sprödes Phosphoreisen. CHAPMAN. Von Schwefelsäure wird er in gelinder Wärme zersetzt und bildet eine bröcklige Masse, die in kaltem Wasser bis auf etwas Kieselerde löslich ist. Hält:

Ceroxydul u. s. w.	64,68
Eisenoxyd	2,83
Kobaltoxyd, Kieselerde u. s. w. .	3,41
Phosphorsäure	28,46
	99,38

Da Ceroxydul (einschliesslich Lanthan und Didym) und Phosphorsäure fast genau in dem Verhältniss stehen, um ein drittelphosphorsaures Salz bilden zu können, so kann das Mineral als ein Gemenge von drittelphosphorsauerm Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd betrachtet werden. Es ist augenscheinlich in der Zusammensetzung mit dem Kryptolith identisch, aber die Krystallgestalten beider Mineralien, so viel man sie wenigstens bestimmen kann, sind ganz verschieden. Wahrscheinlich ist daher das phosphorsaure Ceroxydul dimorph. W.]

Cerium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelcerium*. — 1. Cerium, in Schwefeldampf erhitzt, nimmt ihn unter Feuerentwicklung auf. — 2. Schwefelkohlenstoff-Dampf, über glühendes kohlen-saures Ceroxydul (oder über Ceroxyd, BERINGER) geleitet, verwandelt es in mennigrothes lockeres Schwefelcerium. — 3. Glüht man 1 Th. Ceroxyd mit 3 Th. Kalischwefelleber in einem bedeckten Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang heftig und zieht das Schwefelkalium mit Wasser aus, so bleibt das Schwefelcerium in fettig anzufühlenden, bald gelbgrünen, bald goldgelben, dem Musivgold ähnlichen feinen Krystalschuppen, unter der Linse mit gelber Farbe durchscheinend. Bei jedesmaligem Erhitzen des Schwefelceriums in einem Gase, welches nicht zersetzend wirkt, geht seine gelbe Farbe durch Roth in Dunkelroth und Schwarz über, beim Erkalten wieder in Gelb. Es scheint nicht die Elektrizität zu leiten. — Glüht man, statt des Ceroxyds, gewässertes Chlorcerium mit Schwefelleber, so bleibt das Schwefelcerium beim Auflösen der Schwefelleber in Wasser als schuppiges Pulver, welches, so lange es in Wasser vertheilt ist, schmutzig-gelb aussieht, aber, wenn es sich zu Boden gesetzt hat, oder getrocknet ist, schmutzig-roth erscheint.

	Berechnung.		MOSANDER.
Ce	46	74,19	74
S	16	25,81	26
CeS	62	100,00	100

Das Schwefelcerium hält sich unverändert in Luft und Wasser. An der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Glühen und verbrennt mit blauer Flamme und Entwicklung von schwefliger Säure zu basisch schwefelsaurem Ceroxyd. — In einem Strom von Chlorgas erhitzt, zerfällt es in Chlorcerium und Chlorschwefel. — Es wird durch Glühen in Ioddampf oder Kaliumdampf, so wie durch Erhitzen mit Phosphor nicht zersetzt. — Es wird durch die schwächsten Säuren unter Entwicklung von Hydrothiongas und ohne Abscheidung von Schwefel zu einem Ceroxydulsalze gelöst. Nur das nach 3) bereitete [259] setzt beim Auflösen in Säuren 1 bis 2 Proc. Schwefel ab, der jedoch nur durch Zersetzung eines Theils der Schwefelleber durch lufthaltiges Wasser mechanisch beigemengt war, und sich durch Erhitzen des Schwefelceriums in Wasserstoffgas entfernen lässt. — In wässrigem Kali verwandelt sich das Schwefelcerium in ein grünes Pulver, welches Schwefelcerium-Ceriumoxydul zu sein scheint. MOSANDER.

B. *Anderthalb-Schwefelcerium*. — Nicht für sich, sondern hloß in Verbindung mit elektronegativeren Schwefelmetallen bekannt.

C. *Schwefelcerium-Ceriumoxydul*. — Man destillirt kohlen-saures Ceriumoxydul mit Schwefel, oder glüht es in einem Strome von Hydrothiongas. — Aepfelgrünes Pulver. — Löst sich in Säuren unter Entwicklung von Hydrothionsäure und Abscheidung von Schwefel. Hält meistens etwas basisch-schwefelsaures Oxydul beigemengt. BERZELIUS.

D. *Schwefligsaures-Ceriumoxydul*. — Durch Auflösen des kohlen-sauren Oxyduls in wässriger schwefliger Säure. — Krystallisirt in blass amethystfarbenen Nadeln. KLAPROTH.

E. *Unterschwefelsaures Ceriumoxydul*. — Man löst das kohlen-saure Oxydul in wässriger Unterschwefelsäure, und lässt an der Luft verdunsten. — Feine, farblose, luftbeständige, 4seitige Säulen, nach Abzug des Wassers, 42,79 Oxydul auf 57,21 Säure haltend. HEEREN.

F. Schwefelsaures Ceriumoxydul. — **a. Basisches.** — 1. Bleibt beim Glühen des Salzes b in verschlossenen Gefäßen zurück. — 2. Wird aus der Lösung von Salz b durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Selbst Kali entzieht nicht alle Schwefelsäure. HISINGER u. BERZELIUS.

b. Einfach. — Durch Auflösen des kohlen-sauren Ceroxyduls in kalter verdünnter Schwefelsäure, oder auch nach BERTHIER des Ceroxyds in wässriger schwefliger Säure, Abdampfen zur Krystallisation und Entwässern der erhaltenen Krystalle. — Das wasserfreie Salz ist ein weißes Pulver. Von süß-herbem und wenig saurem Geschmack. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, läßt es basisch-schwefelsaures Oxydul, bei Luftzutritt basisch-schwefelsaures Oxyd. HISINGER u. BERZELIUS.

	Trocken.		RAMMELSBERG. BERINGER.	
CeO	54	57,45	57,306	57,442
SO ³	40	42,55	42,694	42,558
CeO, SO ³	94	100,00	100,000	100,000

Verbindungen mit Wasser. — Das entwässerte Salz erhärtet, mit wenig Wasser übergossen, unter starker Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, die sich nur schwierig löst. OTTO.

[260] **α. Anderthalb-gewässert.** — Die Auflösung des Salzes in kaltem Wasser setzt bei jedesmaligem Kochen das Salz α in kleinen blassrothen Krystallen ab, die sich bei jedesmaligem Erkalten der Flüssigkeit wieder lösen. Durch Abgießen der kochenden Flüssigkeit erhält man sie für sich. OTTO (Pogg. 40, 404.)

β. Dreifach-gewässert. — Krystallisiert beim allmäligen Verdunsten der wässrigen Lösung. — Blass amethystrothe Säulen, HISINGER u. BERZELIUS, KLAPROTH; farblose Krystalle, VAUQUELIN. Gerade rhombische Säulen, mit 2 abgestumpften Seitenkanten, und mit 2 Flächen, auf die andern 2 Seitenkanten gesetzt, zugeschärft. MARX (Schw. 52, 481). — [Rhombische Oktaeder, mit Flächen, die an den Enden unter Winkeln von 114° 11' und 111° 10' zusammenstoßen; häufig auch spitzere Oktaeder, deren entsprechende Winkel 99° 48' und 95° 48' sind. MARIIGNAC (Ann. Pharm. 68, 214). **W.]**

Das schwefelsaure Ceroxydul löst sich schwierig in Wasser, mit blassrother Farbe.

Anderthalb gewässert.				Dreifach-gewässert.			
	OTTO				OTTO.		
2CeO	108	50,23		CeO	54	44,63	
2SO ³	80	37,21	36,94	SO ³	40	33,06	
3HO	27	12,56	12,58	3HO	27	22,31	22,5
2(CeO, SO ³) + 3Aq	215	100,00		CeO, SO ³ + 3Aq	121	100,00	

[G. Schwefelsaures Ceriumoxyd-Oxydul. Von MARIIGNAC analysirt. (Arch. des. sc. phys. et nat. 8, 278).

	Berechnung.		MARIIGNAC.
3 CeO	162	26,49	
2 Ce ² O ³	232	37,87	37,05
4 SO ³	160	25,57	26,09
7 HO	63	10,07	10,10

3 CeO, 2 Ce²O³, 4 SO³ + 7 Aq 617 100,00 **W.]**

H. Schwefelsaures Ceriumoxyd. — **a. Ueberbasisch.** — Durch Digestion von b mit Ammoniak. — Hell fleischrothes Pulver. BERZELIUS.

b. basisch. — 1. Durch Glühen des schwefelsauren Ceroxyduls an der Luft, oder durch Glühen des Salzes c. BERZELIUS. — 2. Durch Ver-

brennen des Schwefelceriums. MOSANDER. — Dunkelziegelrothes Pulver. — Durch stärkeres Glühen nicht zersetzbar. Löst sich in Salzsäure mit röthlichgelber Farbe, und wird daraus durch Alkalien unverändert gefällt.

c. *Dreifach*. — $\text{Ce}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$. — Die citrongelbe Lösung des Ceroyds in verdünnter Schwefelsäure gibt beim langsamen Abdampfen citrongelbe Säulen, die an der Luft unter Verlust ihrer Farbe langsam verwittern. HISINGER u. BERZELIUS.

Hydrothiocarbon-Kalk fällt nicht das salzsaure Ceroydul; erst nach einigen Stunden setzen sich weiße Flocken ab. BERZELIUS.

Cerium und Selen.

A. *Selen-Cerium*. — Man zersetzt in einer Porcellanröhre glühendes selenigsaures Ceroydul durch einen Strom Wasserstoffgas. Ist Ceroydsalz beigemengt, so geht mit dem Wasserstoffgas etwas Selen fort. — Bräunliches Pulver, beständig einen widrigen Geruch nach Hydroselen ausstossend. — Gibt, an der Luft erhitzt, ein Sublimat von seleniger Säure, und lässt ein weißes, sehr schwer in Säuren lösliches Pulver, wohl basisch-selenigsaures Ceroyd. Löst sich in den schwächsten Säuren unter Entwicklung von Hydroselen. Verändert sich nicht im Wasser. BERZELIUS.

[261] Wässrige Ceroydulsalze geben mit Hydroselen-Alkalien einen blassrothen Niederschlag, der sich an der Luft durch Zersetzung dunkler färbt. BERZELIUS. Wohl *gewässertes Selen-Cerium*, oder *Hydroselen-Ceroydul*.

B. *Selenigsaures-Ceriumoxydul*. — a. *Einfach*. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Zweifach*. — Das einfach-saure Salz löst sich in wässriger seleniger Säure. BERZELIUS.

C. *Selenigsaures Ceriumoxyd*. — a. *Einfach*. — Citronengelbes Pulver, welches im Feuer die Säure verliert.

b. *Zweifach*. — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure. Die Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem gelben Firniss ein, der beim Erhitzen unter Verlust von Wasser weiß, undurchsichtig und krystallisch wird. Im Wasser löslich. BERZELIUS.

Cerium und Iod.

Iod-Cerium? — Die Lösung des Ceroyduls in wässrigem Hydriod färbt sich beim Abdampfen unter Abscheidung von Iod, und lässt nach dem Glühen Ceroyd. BERINGER.

Cerium und Brom.

A. *Brom-Cerium* und *Hydrobrom-Ceroydul*. — Die farblose Lösung des Ceroyds in wässrigem Hydrobrom liefert beim Abdampfen keine Krystalle, entwickelt bei weiterm Abdampfen Hydrobrom und lässt einen festen, sehr zerfließlichen Rückstand, der beim Erhitzen zähe, dann wieder fest wird, bei heftigem Glühen einen Theil des Broms verliert, und in Wasser unlösliches *Bromcerium-Ceroydul* lässt, welches mit Salpetersäure Brom entwickelt. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 393).

B. Bromsaures Ceroxydul. — Man fällt die gesättigte heisse Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls durch die angemessene Menge von bromsaurem Baryt, und verdunstet das Filtrat in der Evaporationsglocke über Vitriolöl. — Farblose (hier und da gelbe) blättrige und strahlige Krystalle, auch bei längerem Stehen in der Glocke nicht verwitternd, beim Glühen Ceroxyd lassend, leicht in Wasser löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 63).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
CeO	54	23,85	24,08
BrO ⁵	118,4	52,30	
6HO	54	23,85	
CeO, BrO ⁵ +6Aq	226,4	100,00	

[262]

Cerium und Chlor.

A. Chlor-Cerium. — Das Cerium, in Chlorgas erhitzt, verbrennt lebhaft. MOSANDER. Chlorgas über glühendes Ceroxyd geleitet, bildet Chlorcerium, dem jedoch Oxyd beigemischt bleibt; auch sublimirt sich ein wenig weißes Oxydchlorid. BERINGER. — 1. Man zersetzt erhitztes Schwefelcerium durch trocknes Chlorgas (II, 232—233). Ist vor dem Erhitzen des Schwefelceriums nicht alle Luft durch das Chlorgas verdrängt, so erhält man ein unschmelzbares Gemisch von Chlorcerium und Ceroxydul. MOSANDER. — 2. Man dampft die Lösung des Ceroxyduls in Salzsäure nach dem Zusatz von Salmiak ab, und verjagt letzteren nebst dem Rest des Wassers durch stärkeres Erhitzen, am besten in einer Glasröhre, durch die man einen starken Strom von trockenem Chlorgas leitet. BERINGER.

Weiß, poros, in der Rothglühhitze schmelzbar. MOSANDER. Halbgeschmolzene Masse. BERINGER. — Kalium und Natrium zersetzen es in der Hitze, MOSANDER, und zwar ohne merkliche Feuerentwicklung, BERINGER. Es löst sich ohne Rückstand in Wasser.

	Berechnung.		BERINGER.	Oder:			HISINGER.
Ce	46	56,51	56,55	CeO	54	66,34	66,376
Cl	35,4	43,49	43,45	MuO ²	27,4	33,66	33,624
CeCl	81,4	100,00	100,00		81,4	100,00	100,000

Gewässertes Chlorcerium oder salzsaures Ceriumoxydul. — Die Lösung des gewässerten oder kohlelsauren Ceroxyduls oder des Ceroxyds in kochender Salzsäure wird zur Syrupdicke abgedampft. — Blass rosenrothe Krystalle, VAUQUELIN, BERINGER; farblose 4seitige Säulen, HISINGER u. BERZELIUS. — Die Krystalle, in einer Retorte erhitzt, verlieren erst Wasser, dann Salzsäure (wenn salzsaures Ceroxyd beigemischt ist, zugleich Chlor), und lassen ein Chlorcerium-Ceroxydul. BERZELIUS.

Das trockne und das gewässerte Chlorcerium zerfließt an der Luft. Die wässrige Lösung ist farblos, färbt sich aber an der Luft durch Bildung von Ceroxydsalz bald gelb. Seine Lösung in Weingeist verbrennt mit grüner, funkelnder Flamme. BERZELIUS.

B. Chlorcerium-Ceroxydul. — 1. Bleibt beim Erhitzen des gewässerten Chlorceriums in einer Retorte zurück. BERZELIUS. — 2. Entsteht bei der Zersetzung des Schwefelceriums durch Chlor, wenn nicht alle Luft ausgeschlossen ist. MOSANDER. — Weiß. Wird, befeuchtet,

an der Luft bald gelb. Löst sich nicht in Säuren. Lässt sich durch Glühen mit Alkalien zersetzen. BERZELIUS. Lässt, an der Luft stark geglüht, reines Oxyd. BERINGER.

C. *Gewässertes Anderthalb-Chlorcerium* oder *salzsaures Ceriumoxyd*. — Die rothgelbe Lösung des Ceroxyds in kalter Salzsäure entwickelt, wenn sie überschüssige Säure [263] hält, bei der geringsten Erwärmung Chlorgas, wird goldgelb und hält jetzt ein Gemisch von Einfach- und Anderthalb-Chlorcerium (oder salzsaures Ceriumoxyd-Oxydul) gelöst; nach längerem Kochen bleibt wässriges Einfach-Chlorcerium. BERZELIUS.

Cerium und Fluor.

A. *Einfach-Fluorcerium*. — Durch Fällen des salzsauren Ceriumoxyduls mit flusssaurem Alkali. — Weis, nicht in Wasser löslich. BERZELIUS. — Wird in der Hitze durch ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kaliumdampf nur theilweise reducirt. MOSANDER.

B. *Anderthalb-Fluorcerium*. — Auf entsprechende Weise erhalten. Gelb, nicht in Wasser löslich. — Kommt, mit halb so viel Einfach-Fluorcerium gemischt, in 6seitigen Säulen vor; ferner mit Fluor-Yttrium und Fluor-Calcium als *Ytterocerit*.

Gewässertes Anderthalb-Fluorcerium-Ceroxyd oder *anderthalb-flusssaures Ceroxyd* ($Ce^2F^3, Ce^2O^3 + 3Aq = 2Ce^2O^3, 3HF$) findet sich als *basisches Fluorcerium*.

Cerium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Ceriumoxydul*. — Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung liefert farblose Tafeln. BERZELIUS. BERINGER erhielt keine Krystalle, VAUQUELIN blofs bei überschüssiger Säure. Lässt beim Glühen Ceroxyd. Löst sich leicht in Wasser und in 2 Th. Weingeist. VAUQUELIN.

B. *Salpetersaures Ceriumoxyd*. — Das Oxyd löst sich in der Salpetersäure schwierig und langsam mit röthlichgelber Farbe auf, die beim Verdünnen der Auflösung verschwindet. KLAPROTH. Beim Abdampfen erhält man eine rothgelbe, honigähnliche, krystallische Masse, an der Luft Wasser anziehend. BERZELIUS.

C. *Kohlensaures Ceroxydul-Ammoniak*. — Das kohlensaure Ceroxydul löst sich ein wenig in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf. BERZELIUS.

D. *Schweifelsaures Ceroxydul-Ammoniak*. — Die Lösung der 2 einfachen Salze trübt sich nicht sogleich beim Vermischen, setzt aber in 24 Stunden kleine Krystalle ab. Auch fällt das Doppelsalz beim Kochen der Lösung als ein Krystallpulver nieder, welches durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird. — Blassrosenrothe stumpfe Rhomboeder, ziemlich leicht in Wasser löslich. BERINGER.

Cerium und Kalium.

Die Ceriumoxyde sind weder auf nassem, noch auf trockenem Wege mit Kali verbindbar.

[264] A. *Kohlensaures Ceriumoxydul-Kali*. — Das Ceroxydul lässt sich mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzen; die Verbindung

löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf; dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen des Oxydulhydrats oder des kohlensauren Oxyduls in wässrigem kohlensauren Kali. Säuren fällen das Oxydul. HISINGER u. BERZELIUS.

B. *Kohlensaures Ceroxyd-Kali*. — Kohlensaures Kali löst etwas Ceroxydhydrat auf. BERZELIUS.

C. *Schwefelsaures Ceriumoxydul-Kali*. — Fällt nieder, so wie ein aufgelöstes Ceroxydulsalz mit Schwefelsäure und Kali zugleich zusammentrifft. Z. B. die concentrirte Lösung eines Ceroxydulsalzes mit der des schwefelsauren Kali's oder mit krystallisirtem schwefelsauren Kali zusammengebracht. Die Fällung erfolgt auch bei überschüssiger Säure, nicht bei zu großer Verdünnung. In der Lösung etwa befindliches Eisenoxyd wird nach Th. SCHREIBER vom Doppelsalz mit niedergelassen und ertheilt demselben eine gelbe Farbe. — Fällt, wenn man in die Lösung eines Ceroxydulsalzes eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali hängt, so dass die Rinde noch aus der Flüssigkeit herausragt, vollständig als weißes Krystallpulver nieder, welches, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, in kochendem gelöst, daraus in kleinen blass rosenrothen Krystallen anschießt. BERZELIUS. Das durch die Krystallrinde gefällte Doppelsalz hält etwas überschüssiges schwefelsaures Kali, welches durch das Auswaschen und Umkrystallisiren nicht ganz beseitigt wird. BERINGER. Schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung. BERZELIUS. Schmelzt man das Doppelsalz mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron, und zieht mit Wasser aus, so bleibt Ceroxyd, frei von Schwefelsäure, aber schwierig in kochender Salzsäure löslich. BERINGER. Aus der heißen wässrigen Lösung fällt überschüssiges ätzendes oder kohlensaures Kali Oxydulhydrat, welchem basisch-schwefelsaures Oxydul beigemengt ist, wenn man das Gemisch nicht längere Zeit digerirt oder kocht, wodurch alle Schwefelsäure entzogen wird. Schwefelsäure und andere Säuren lösen das Doppelsalz, indem sie das einfach-schwefelsaure Kali in zweifach-saures verwandeln. Kochendes Wasser löst das Salz ziemlich, kaltes wenig, solches, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, gar nicht. BERZELIUS.

D. *Schwefelsaures Ceriumoxyd-Kali*. — Bildet sich beim Vermischen des schwefelsauren Ceroxyds mit wenig Kali oder schwefelsaurem Kali als ein pomeranzengelber, schwierig in Wasser löslicher Niederschlag. HISINGER u. BERZELIUS. Schießt aus der Lösung in heißem Wasser in dunkelgelben Krystallen an. Aus der Lösung fällt überschüssiges Kali das reine Oxyd, dagegen Ammoniak und kohlensaures Ammoniak oder Kali Schwefelsäure-haltendes. BERZELIUS. — Das Doppelsalz fällt aus der Lösung des Ceroxyds in [265] Salpetersäure bei Zusatz von Kali schwefelgelb nieder; kocht man die salpetersaure Lösung zuvor, oder versetzt sie mit Salzsäure, so gibt schwefelsaures Kali einen weißen Niederschlag. Th. SCHREIBER (*Pogg.* 56, 499).

Cerium und Natrium.

Die Ceriumoxyde vereinigen sich nicht mit reinem Natron.

A u. B. Das Oxydul und das Oxyd bilden mit wässrigem kohlensauren Natron eine ähnliche Verbindung, wie mit kohlensaurem Kali. — Es lässt sich vor dem Löthrohr nicht damit zusammenschmelzen.

C. u. D. Borax oder phosphorsaures Natron-Ammoniak geben mit dem Oxyd ein klares Glas, welches in der Hitze tief roth, in der Kälte

farblos ist, welches durch die innere Flamme entfärbt wird, und welches bei Ueberschuss von Oxyd zu einem gelben Schmelz wird. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Ceroxydul-Natron*. — Aus einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul fällt eine gesättigte Glaubersalzlösung unter Trübung das Doppelsalz; beim Erhitzen des Gemisches bis zum Sieden wird das Cerium vollständig gefällt. Auch wenn man Glaubersalz-Krystalle in die Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls hängt, scheidet sich fast alles Cerium als Doppelsalz ab. BERINGER.

	Berechnung.	BERINGER.	
NaO	31,2	12,04	12,694
2 CeO	108	41,67	41,248
3 SO ³	120	46,29	46,058
NaO,SO ³ + 2(CeO,SO ³)	259,2	100,00	100,000

[Cerium und Calcium.

Kohlensaurer Ceroxydul-Kalk. Findet sich in der Natur als Parisit, einem neuen Cerium-Mineral, das L. SPADA in Neu-Granada entdeckte. Gehört dem 6gliedrigen X-System an, bildet Bipyramidaldodekaeder mit Seitenkanten von 120° 34' und Grundkanten von 164° 58', woraus das Axenverhältniss zu 1 : 0,1524 folgt. Härte zwischen Feldspath und Apatit, spec. Gewicht 4,35. Farbe grünlich gelb mit einem Stich in das Röthliche, wie es manche Zinkblenden zeigen; Bruch glasglänzend, etwas muschlig, gelblich weifs. In dünnen Blättern durchsichtig, dickere Stücke erscheinen an den Kanten stark durchscheinend. Beim Erhitzen in einer Glasröhre gibt es Wasser und Kohlensäure aus und wird zimtbraun und sehr brüchlig. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, phosphorescirend; gibt mit Borax ein gelbes Glas, das beim Erkalten farblos wird. In Salzsäure unter Aufbrausen schwer löslich, enthält in 100 Theilen: Cerium u. s. w. 50,78; Calcium 8,29; Fluor 5,49; Sauerstoff 9,55; Kohlensäure 23,50; Wasser 3,38 = 8(CeO,LaO,DIO; CaO)CO² + (CeO,LaO,DIO)HO + 2 CaF. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 53, 147). W.]

Fernere Verbindung des Ceriums.

Mit Eisen.

[266]

NEUNTES CAPITEL.

A. L A N T H A N.

MOSANDER. *Pogg.* 46, 648; 47, 207; 56, 504.

[WATTS (*Q. Journ. of Chem. Soc. London* 2, 131). W.]

Geschichte. MOSANDER entdeckte 1839, dass das bis dahin dargestellte Ceroyd (außer dem Didymoyd) ein anderes Metalloxyd beigemengt enthalte, welches er wegen seines langen Verborgenbleibens (nach *λανθάνειν*) Lanthan nannte.

Vorkommen. Wie es scheint, ein allgemeiner Begleiter des Ceriums. Findet sich namentlich als Lanthanerde im Cerit, Euxenit, Monazit, Gadolinit von Ytterby, Tschewkinit und Mosandrit.

Darstellung. Man dampft die Lösung der Lanthanerde in Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand, um ihn völlig zu entwässern,

in einem Strom von salzsaurem Gas, zersetzt das Chlor-Lanthan durch Erhitzen mit Natrium, zieht durch Weingeist von 0,833 spec. Gew. das erzeugte Chlornatrium aus, schlämmt die etwa erzeugte Lanthanerde vom Metall ab, und trocknet das Metallpulver durch Pressen zwischen Fließpapier, dann im Vacuum über Vitriolöl. MOSANDER.

Eigenschaften. Dunkelbleigraues, weiches, zusammendrückbares Metallpulver. MOSANDER.

Atomgewicht: 44,3 RAMNELSBERG, 36,15 CHROUBINE, 36,1 OTTO. Es ist niedriger, als das des Ceriums. MOSANDER.

Verbindungen des Lanthans.

Lanthan und Sauerstoff.

A. Lanthanerde. LaO.

Lanthanoxyd.

Bildung. Das Lanthan oxydirt sich an der Luft langsam zu Erde. Es entwickelt in kaltem Wasser langsam Wasserstoffgas, in warmem rasch, ein schleimiges Hydrat der Erde bildend. MOSANDER.

Darstellung. Man löst das aus Cerit nach einer der Weisen 1 bis 10 (II, 234—235) dargestellte Lanthan-haltende Ceroxydulhydrat oder Ceroyd in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, glüht bis zur Verjagung der Salpetersäure, behandelt den gepulverten Rückstand bei gelinder Wärme einige Stunden mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 50 bis 100 Th. Wasser, filtrirt die salpetersaure Lanthanerde vom Ceroyd ab, welches in der schwachen Säure fast unlöslich [267] ist, fällt aus dem Filtrate durch kohlen-saures Ammoniak kohlen-saure Lanthanerde, die sich in 24 Stunden zu glänzenden Schuppen vereinigt, welche auf dem Filter leicht zu waschen sind, und nach dem Trocknen und anhaltenden Glühen Lanthanerde lassen. MOSANDER. — Ein wenig Ceriumoxyd geht allerdings in die salpetersaure Lösung über, sofern die Gegenwart der Lanthanerde seine Lösung begünstigt. MOSANDER. Auch trägt hierzu die Gegenwart eines basischen Salzes oder eines Alkalis im lanthanhaltigen Ceroyd bei. Man löse deshalb die erhaltene Lanthanerde in Salzsäure, neutralisire sie möglichst genau mit Ammoniak, füge dann essigsaures Ammoniak hinzu, fälle durch klee-saures Ammoniak, sammle den Niederschlag auf einem doppelten Filter unter Zurückgießen des zuerst trübe Durchlaufenden, glühe das gewaschene klee-saure Salz, und ziehe das bleibende Oxyd nochmals mit verdünnter Salpetersäure aus, welche noch etwas Ceroyd zurücklässt. TH. SCHREBER (Pogg. 56, 498).

[Die so erhaltene Lösung enthält sowohl Lanthan als Didym. Es wurde schon bemerkt, dass Lanthanoxyd sich in verdünnten Säuren leichter als Didymoxyd löst, deshalb wird, wenn die verdünnte Salpetersäure von Zeit zu Zeit abgegossen und durch frische ersetzt wird, die Lösung zuerst reicher an Lanthan, später an Didym; wenn man also die erste Säuremenge abgießt, nachdem sie einige Minuten auf das rothbraune Oxyd eingewirkt hat, und besonders wenn man sie ganz kalt erhielt, so enthält die Lösung nur eine sehr geringe Menge Didym. Um beinahe reines Lanthanoxyd zu erhalten, ist dies ein recht gutes Verfahren. — Die vollständige Trennung von Lanthan und Didym ist eine der schwierigsten Aufgaben der Chemie, und es gibt wirklich keine Methode, diese Trennung auf einmal zu bewerkstelligen; sie lässt sich nur durch wiederholtes Umkrystallisiren der schwefelsauren Salze erreichen. — 1. Schwefelsaures Lanthan- und Didym-Oxyd lösen sich im wasserfreien Zustande in einer sehr geringen Menge Wasser von 9°, bei schwachem Erwärmen der Lösung krystallisirt schwefelsaures Lanthanoxyd zuerst aus. — Wenn man eine ceriumfrei-ere Lösung von Lanthan

und Didym nach einer der oben (II, 235—237) beschriebenen Methode erhalten hat, fällt man die beiden Oxyde mit Kalilauge, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, und erhitzt den Rückstand in einer Platinschale, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen und die Salze wasserfrei zu machen. Die wasserfreien Salze werden gepulvert und in kleinen Portionen in ein Gefäß eingetragen, welches höchstens 6mal so viel Wasser von 2° oder 3° enthält, als das Gewicht des Salzes beträgt, und das von eiskaltem Wasser umgeben ist. Wenn diese Vorsichtsmaßregeln nicht angewendet werden, so könnte sich die Flüssigkeit über 9° erwärmen und eine Krystallisation beginnen und sich schnell durch die ganze Flüssigkeit verbreiten, wenn aber das Wasser hinreichend kalt erhalten wird, so lösen sich die schwefelsauren Salze vollständig auf. Diese Lösung wird allmählig etwas über 40° erhitzt, wobei das schwefelsaure Lanthanoxyd zugleich mit einer geringen Menge Didymosalz auskrystallisirt. Um es vollständig zu reinigen, muß es von neuem wasserfrei gemacht, wieder aufgelöst u. s. w. und das ganze Verfahren 10 bis 12mal wiederholt werden, bis das schwefelsaure Lanthanoxyd ganz rein ist. Der Beweis für seine Reinheit ist vollkommene Farblosigkeit, die geringste Menge Didymoxyd gibt ihm einen Stich ins Amethystfarbene. MOSANDER. — 2. Wenn eine saure Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Lanthan- und Didym-Oxyd an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so krystallisirt das schwefelsaure Didymoxyd zuerst; wenn das Didym vorwaltet ist, so sammeln sich auf dem Boden des Gefäßes zwei Arten von Krystallen an: a. rosenfarbene rhomboedrische Krystalle mit zahlreichen secundären Flächen, b. dünne säulenförmige violettblaue Krystalle, welche an den Seiten des Gefäßes haften; die ersteren bestehen aus fast reinem schwefelsauren Didymoxyd, die letzteren enthalten beide Salze gemengt. MOSANDER. — 3. Wenn man die rosenfarbenen Krystalle herausnimmt, die violettblauen wieder auflöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und das Ganze langsam verdunsten läßt, so werden keine große Krystalle von Didymosalz mehr erhalten, sondern die Flüssigkeit gibt nun kleine Krystalle von violettblauer Farbe, und wenn man diese herausnimmt, die Mutterlauge weiter eindampft, und diese Operationen 3 bis 4mal wiederholt, so wird die Flüssigkeit zuletzt vollkommen farblos und gibt, zur Trockne verdampft, einen farblosen Rückstand von schwefelsaurem Lanthanoxyd. Seine Lösung gibt vollkommen farblose Niederschläge mit Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und klessaurem Ammoniak. WATTS.]

Eigenschaften. Weißes Pulver. — Hält die Lanthanerde etwas Didymoxyd, so erscheint sie nach dem Glühen an der Luft ziegelroth, wird aber durch Glühen in Wasserstoffgas grünlichweiß. In der rothen Gestalt ist sie leichter in Säuren löslich und gibt eine röthliche Lösung und Krystalle; im grünlichweißen Zustande grünliche. [Wenn kleine Stücke vollkommen weißes, kohlen-saures Lanthanoxyd in einem offenen Gefäße stark geglüht werden, so werden sie an der Oberfläche braun, während das Innere weiß bleibt. Zerbricht man die Stücke und rührt das Pulver um, so dass alle Theile mit der Luft in Berührung kommen, so wird das Ganze hellbraun; es ist jedoch schwer, es von gleichmäßiger Farbe zu erhalten. In einem Platintiegel mit dicht schließendem Deckel erleidet kohlen-saures Lanthanoxyd selbst in heller Rothglühhitze keine Veränderung im Aussehen. Es scheint daher, dass die so eben besprochene braune Farbe mehr der Entstehung einer höheren Oxydationsstufe, als der Gegenwart von Didymoxyd, zuzuschreiben ist. Kohlen-saures Didymoxyd wird beim Glühen in sehr kurzer Zeit braun. Wird vollkommen weißes kohlen-saures Lanthanoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und geglüht, so erhält man ein Oxyd von gleichmäßig

brauner Farbe. Diese Thatsachen scheinen anzudeuten, dass die braune Farbe dem wasserfreien Lanthanoxyd angehört, und nicht von der Anwesenheit von Didym herrührt. Die braune Substanz kann aber, wie schon angedeutet, eine höhere Oxydationsstufe als das Oxydul sein. WATTS.] — Die Lanthanerde wird durch Kalium nicht zersetzt. MOSANDER.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Lanthanerde-Hydrat.* — Das Metall und die Erde verwandeln sich unter warmem Wasser allmählig in Hydrat. Kali fällt aus den Salzen dasselbe. — Weiss, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier; in frisch gefällttem feuchten Zustande schleimig. Das durch Kali gefällte verstopft die Filter. MOSANDER. [Nimmt sehr schnell Sauerstoff aus der Luft auf, so dass es gewöhnlich bei dem Auswaschen auf einem Filter in kohlensaures Salz verwandelt wird, bevor noch das Auswaschen vollendet ist. MOSANDER. W.]

b. Mit Säuren. — *Lanthanerdesalze.* — Die Erde löst sich auch nach starkem Glühen leicht in Säuren. Sie löst sich in kochender Salmiaklösung unter Austreibung des Ammoniaks. Die Salze sind farblos, wenn sie kein Didym enthalten (II, 236). Die löslichen schmecken zusammenziehend, kaum süßlich. Kali fällt aus ihnen sehr schleimiges Hydrat. MOSANDER. Eben so ätzendes und Hydrothion-Ammoniak; der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Alkali. [Nach MOSANDER werden aus den Lösungen durch Ammoniak basische Salze gefällt, die sehr zähe sind und sich in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit auflösen, die durch das Filter geht. Wird das basische Salz einige Zeit auf dem Filter gelassen, so zieht es Kohlensäure an und es entsteht neutrales Salz, welches sich auflöst und durchfiltrirt und kohlensaures Lanthanoxyd bleibt auf dem Filter zurück. W.] — 1 und 2fach-kohlensaures Ammoniak oder Kali gibt einen weissen, im Ueberschusse des kohlensauren Alkali's nicht löslichen Niederschlag; phosphorsaures Natron einen weissen; klee-saures Alkali ein weisses Pulver, nicht in Wasser und Salzlösungen löslich. CHAUBINE (*J. pr. Chem.* 26, 443). — Schwefelsaures Kali fällt sie nicht; ein Niederschlag würde Gegenwart von Cerium anzeigen. MOSANDER.

B. Lanthanhyperoxyd.

Nur als *Hydrat* erhalten durch Füllen eines neutralen Lanthan-salzes mit Baryumhyperoxyd. — Weiss ins Gelbliche (wohl von Didym); verliert beim Trocknen Sauerstoff.

Lanthan und Kohlenstoff.

Kohlensaure Lanthanerde. — Findet sich natürlich in kleinen Krystallschuppen mit Spuren von Ceroxydul, MOSANDER; früher für [268] kohlensaures Ceroxydul gehalten. — Der durch kohlensaure Alkalien in den Lanthanlösungen erzeugte Niederschlag vereinigt sich allmählig zu glänzenden Krystallschuppen, die nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzende zusammenhängende Masse darstellen. MOSANDER. Bei heisser Fällung erhält man Krystallschuppen, bei kalter eine hornartige durchscheinende Masse, dem Alaunerdehydrat ähnlich. BOLLEY. — Verliert bloß bei anhaltendem Glühen alle Kohlensäure. MOSANDER.

Lanthan und Phosphor.

Phosphorsaure Lanthanerde. — Der weisse Niederschlag, den gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron in Lanthanlösungen erzeugt, ist in Säuren löslich. CHAUBINE.

Lanthan und Schwefel.

A. Schwefel-Lanthan. — Lanthan, in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht, gibt eine gelbe Masse, die durch kaltes Wasser in Lanthanerdehydrat und freies Hydrothion zersetzt wird. MOSANDER. Glüht man 1 Th. Lanthanerde mit 3 Th. Natronschwefelleber, und wäscht aus, so bleibt ein rothgelber Rückstand, unter dem Mikroskop aus durchscheinenden Krystallen bestehend. BERINGER (*Ann. Pharm.* 42, 139).

B. Schwefelsaure Lanthanerde. — Das durch Glühen entwässerte Salz ist röthlichweiss und hält 56,642 Lanthanerde auf 43,358 Säure. Das wasserhaltende krystallisirte ist amethystroth. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 65). [Die röthliche Färbung wohl von Didym herrührend.] X-System des krystallisirten Salzes 2 u. 2gliedrig. Gerade rhombische Säule, mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und der spitzen Ecken; also u, t und l-Flächen; $u^1 : u = 96^\circ 36'$. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 33, 126). [Krystallisirt in kleinen 6seitigen Säulen mit 6seitiger Zuspitzung. Es enthält 3 At. Wasser. Ist in warmem Wasser viel weniger löslich als in kaltem, bei 2° bis 3° erfordert es zur Lösung nur 6 Th. Wasser, $42\frac{1}{2}$ Th. bei $23\frac{1}{2}^\circ$ und 115 Th. bei 100° . Bei starker Rothglühhitze verliert es die Hälfte Säure und verwandelt sich in unlösliches basisches Salz. MOSANDER. W.]

Lanthan und Brom.

Bromsaure Lanthanerde. — Man fällt bromsauren Baryt durch die angemessene Menge schwefelsaurer Lanthanerde und lässt das Filtrat in der Evaporationsglocke über Vitriolöl verdunsten. Die blass amethystrothen Krystalle halten 23,67 Proc. Lanthanerde. Sie verlieren bei 100° 18,08 Proc. Wasser, bei 160° im Ganzen 20,38 Proc., aber bei etwas stärkerer Hitze lassen sie unter heftiger Entwicklung von Bromdampf und Sauerstoffgas ein weisses voluminöses pulvriges Gemeng von Brom-Lanthan und Lanthanerde, worin das Brom 29,36 Proc. beträgt. RAMMELSBERG. Die Krystalle gleichen ganz denen des schwefelsauren Ceroxyduls. BERINGER.

Lanthan und Chlor.

Chlor-Lanthan. — 1. Die salzsaure Lösung der Erde, abgedampft und in einem Strom von salzsaurem Gas bis zu [269] völliger Entwässerung erhitzt, lässt Chlor-Lanthan. MOSANDER. — 2. 100 Th. in einer Röhre glühende Lanthanerde liefern beim Darüberleiten von salzsaurem Gas 162,09 Chlor-Lanthan. CHUBINE. — Das Chlor-Lanthan löst sich leicht in Wasser, MOSANDER; die Lösung liefert wasserhaltende blass rosenrothe Krystalle, BERINGER.

Lanthan und Stickstoff.

Salpetersaure Lanthanerde. [In Wasser leicht löslich. MOSANDER. Auch in Weingeist leicht löslich. — Krystallisirt in farblosen zerfließlichen Säulen. Wird die Lösung bei einer Temperatur, welche 30° übersteigt, eingedampft, so stellt es eine weisse undurchsichtige Masse dar. Wird es vorsichtig erhitzt, so dass nur Wasser fortgeht, so schmilzt

es und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase. Wird die Hitze vermehrt, so dass die Säure theilweise ausgetrieben wird, so bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die aus neutralem und basischem Salze besteht. Beim Erkalten erstarrt es und bildet eine Art von Schmelz, der fast unmittelbar darauf zu einem lockern weissen Pulver zerspringt und zwar so gewaltsam, dass oft einzelne Theilchen mehrere Zoll weit herausgeschleudert werden. MOSANDER. (*Ann. Pharm.* 48, 210). W.7

Lanthan und Kalium.

Schwefelsaures Lanthanerde-Kali. — Schwefelsaures Kali fällt nicht die Lanthanerdesalze; dennoch ist das Doppelsalz ziemlich schwer löslich. MOSANDER. Nach TH. SCHREIBER werden die Lanthansalze durch schwefelsaures Kali roth oder gelb gefällt.

	CHOUBINE.
Kali	27,48
Lanthanerde	25,69
Schwefelsäure	46,68
	99,85

[B. D I D Y M.

MOSANDER. *Pogg.* 56, 504; *Phil. Mag. J.* 28, 241; im Auszug *Ann. Pharm.* 48, 210.

WATTS, *Qu. Journ. of Chem. soc.* 2, 131.

Dieses Metall wurde 1841 von MOSANDER entdeckt. Es scheint stets in Begleitung von Cerium und Lanthan vorzukommen und findet sich daher im Cerit; Orthit, Monazit u. s. w. Es ist auch nicht im metallischen Zustande dargestellt, noch ist sein Atomgewicht festgestellt.

Didymoxyd.

Darstellung. Hat man Didymoxyd und Lanthanoxyd von Cerium gereinigt und in schwefelsaure Salze umgewandelt, so wird die Lösung der gemengten Oxyde mit Schwefelsäure angesäuert und der Verdunstung an einem warmen Orte überlassen. Es scheiden sich alsdann zwei Arten von Krystallen aus, nämlich große rhomboedrische rosenfarbene Krystalle und dünne violettblaue Nadeln. Die ersteren sind fast reines Didymoxyd; sie werden herausgelesen und durch Umkrystallisiren gereinigt. — (MOSANDER scheidet zuerst den größten Theil des Lanthanoxyds nach dem oben (II, S. 249) beschriebenen Verfahren ab, säuert dann die Mutterlauge an und lässt sie verdunsten. Die Didymsalzkrysalte können aber auf einmal aus der ersten Lösung der gemengten Oxyde ohne jene vorläufige Operation erhalten werden).

Hat man so ein reines Didymsalz erhalten, so kann das Oxyd dargestellt werden, indem man mit Kalilauge oder kleeurem Ammoniak fällt und den Niederschlag glüht.

Das wasserfreie Oxyd hat eine dunkelbraune Farbe. Diese ist, besonders, wenn es durch Glühen des durch Alkalien gefällten Niederschlages erhalten ist, nicht gleichmässig, indem hellere Theile mit eingemengt sind. In Weissglühhitze verliert es die braune Farbe und wird schmutzig weiss. — Mit Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme erhitzt, bildet es ein amethystfarbenes Glas, wie das von Titansäure erzeugte. Mit Soda auf einem Platinblech erhitzt, bildet es eine graulich gefärbte Masse. — Das Oxydhydrat hat eine violettblaue Farbe; es zieht Kohlensäure aus der Luft an, doch weniger rasch als Lanthanoxydhydrat.

Didymsalze.

Sowohl das wasserfreie als das wasserhaltige Oxyd lösen sich leicht in concentrirten wie in verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Salmiak werden sie unter Ammoniakentwicklung gelöst, jedoch weniger leicht als Lanthanoxyd. Ueberhaupt ist Didymoxyd eine schwächere Base als Lanthanoxyd. Dieser Umstand kann zu einer theilweisen Trennung beider Oxyde benutzt werden (vgl. S. 236). Alle seine Salze sind gefärbt, einige fleischfarben oder rosenroth, andere amethystfarben oder violettblau. — Die Lösungen werden von Hydrothionammoniak nur dann gefällt, wenn eine grosse Menge zugesetzt und die Flüssigkeit darauf erwärmt wird; es entweicht alsdann Schwefelwasserstoff und ein rothes basisches Salz fällt nieder. Ammoniak schlägt ebenfalls ein basisches Salz nieder, welches ausgewaschen werden kann, ohne durch das Filter zu gehen. Kali und Natron fällen Oxydhydrat.

Schwefelsaures Didymoxyd. — Scheint dem 1 und 1gliedrigen X-System anzugehören. WALLMARK. Krystallisirt aus einer lanthanhaltigen Lösung in rhomboedrischen Krystallen mit zahlreichen secundären Flächen. Wenn aber diese Krystalle aufgelöst werden und man die Lösung verdunsten lässt, so erhält man kleine Krystalle in Gestalt kleiner schiefen rhombischen Säulen ohne secundäre Flächen, welches die Form des reinen Salzes zu sein scheint. WATTS. Löst sich zwischen 15° und 20° in 5 Th. Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich schnell, wenn man es in kleinen Portionen in kaltes Wasser einträgt. Eine kalt gesättigte Lösung setzt das Salz bei 53° wieder ab und setzt immer grössere Mengen ab, je höher die Temperatur steigt, so dass bei 100° nur 1 Th. Salz in 50,5 Th. Wasser gelöst bleibt. In dunkler Rothglühhitze wird das Salz nicht zersetzt; setzt man es eine Stunde lang dem Weissglühen aus, so verliert es $\frac{2}{3}$ der Säure. Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein Doppelsalz, welches in einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kali vollkommen unlöslich ist. MOSANDER.

Salpetersaures Didymoxyd. Schwer krystallisirbar. Zerfließlich. Eine dick-syrupförmige Lösung des Salzes hat eine schöne rothe Farbe, die im reflectirten Lichte violettblau erscheint. Es kann nicht ohne Säureverlust geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse zerfällt nicht zu Pulver, wie das Lanthansalz, sondern behält ihre Gestalt. W.]

ZEHNTES CAPITEL.

Y T T R I U M.

GADOLIN. Yttererde. *Crell Ann.* 1796, 1, 313.

ECKEBERG. Yttererde. *Scher. J.* 3, 187; auch *Crell Ann.* 1799, 2, 65.

— Ferner: *Scher. J.* 9, 597.

KLAPROTH. Yttererde. *Scher. J.* 5, 531.

VAUQUELIN. Yttererde. *Scher. J.* 5, 552; auch *Crell Ann.* 1801, 1, 227.

BERZELIUS. Yttererde. *Schw.* 16, 250 u. 404, und in *s. Lehrbuche.*

WÖHLER. Yttrium. *Pogg.* 13, 580.

BERLIN. Yttererde. *Pogg.* 43, 105.

Geschichte. Die Yttererde wurde 1794 von GADOLIN entdeckt, von ECKEBERG, Klaproth, Vauquelin, Berzelius und Berlin untersucht. Wöhler stellte aus ihr das Metall dar.

[1843 entdeckte Mosander, dass die bisher *Yttererde* benannte und als eine einfache Erde betrachtete Substanz, in der Wirklichkeit ein Gemenge von 3 verschiedenen Erden ist, von denen die eine im wasserfreien Zustande gelb ist, während die andern beiden farblos sind. Für die stärkste dieser 3 Basen ist der Name *Yttererde* beibehalten, während die beiden andern *Erbinerde* und *Terbinerde* benannt sind. Diese Namen sind aus den Buchstaben des Wortes *Ytterby* gebildet, welches der Name des Ortes ist, wo der *Gadolinit* — das Mineral, welches das erste Material zur Untersuchung dieser Substanzen lieferte — entdeckt ist. Die folgende Beschreibung der Yttererde und ihrer Verbindungen bis zu S. 263 bezieht sich auf die gemengte Erde, der dieser Name zuerst gegeben wurde. W.]

Vorkommen. Sehr selten. Mit Fluor im Ytterocerit, und in kleiner Menge im Fluorcerium und Warwickit; als kohlensaure Yttererde; als phosphorsaure Yttererde; als kieselsaure Yttererde, neben andern kieselsauren Salzen, im Gadolinit, Orthit, Pyrothit, und in kleinen Mengen im Pyrochlor und Cerit; als tiansaure Yttererde im Polymignit; als tantalisaure im Yttrotantalit, Euxenit und Fergusonit.

Darstellung. Man schichtet in einem Platintiegel über einander Chlor-Yttrium und plattgedrückte Kugeln von Kalium [270] in dem Verhältnisse, dass das Kalium nicht völlig zur Zersetzung des Chlor-Yttriums hinreicht, bindet den Deckel auf dem Tiegel mit Draht fest und erwärmt ihn über der Weingeistlampe. Die Reduction erfolgt in einem Augenblicke unter so heftiger Feuerentwicklung, dass der Tiegel weißglühend wird. Man wirft den völlig erkalteten Tiegel nach Entfernung des Deckels in ein großes Glas voll Wasser, in welchem sich das geschmolzene Chlorkalium unter Entwicklung von etwas übelriechendem Wasserstoffgas löst, sammelt das Yttrium auf dem Filter, wäscht und trocknet. Wöhler. — Weißglühende Yttererde wird durch Kaliumdämpfe nur undeutlich zersetzt. H. Davy. — Das Fluor-Yttrium-Kalium scheint zwar durch Kalium zersetzt zu werden, allein bei Zusatz von Wasser scheint sich das etwa abgeschiedene Yttrium wieder zu oxydiren. Berzelius (*Pogg.* 4, 117).

Eigenschaften. Schwarzgraues, schimmerndes Pulver, aus kleinen, metallglänzenden, eischwarzen Schuppen bestehend; erhält unter

dem Polirstahl Farbe und Glanz des Eisens; scheint spröde zu sein.
WÖHLER.

Verbindungen des Yttriums.

Yttrium und Sauerstoff.

Yttererde. YO.

Yttriumoxyd, Gadolinerde, Yttria, Gadoline.

Bildung. Das Yttrium oxydirt sich in der Luft und im Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendendem Feuer zu weißer Erde; beim Verbrennen in Sauerstoffgas zeigt es eine der glänzendsten Feuererscheinungen, und lässt weiße Erde mit Spuren von Schmelzung. Das Yttrium löst sich in wässrigen Säuren leicht und unter Wasserstoffgasentwicklung; schwieriger in wässrigem Kali, nicht in wässrigem Ammoniak. WÖHLER.

Darstellung. 1. Man digerirt 1 Th. gepulverten Gadolinit (Yttererde, Kieselerde, Ceroydul und Eisenoxyd haltend) mit 10 Th. Vitriolöl und 6 Th. Wasser unter öfterm Schütteln bei mäßiger Wärme, dampft zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, welches sehr wenig Salzsäure hält, filtrirt von der Kieselerde ab, dampft das Filtrat wieder zur Trockne ab und glüht, um das Eisensalz zu zerstören, kocht den Rückstand mit 24 Th. Wasser aus, filtrirt heifs vom Eisenoxyd ab, nimmt das Abdampfen, Glühen und Auskochen mit Wasser noch einmal vor, fällt dann aus dem Filtrate das Kupfer und Mangan durch behutsam zugefügtes Hydrothion-Kali (eine größere Menge würde auch die Yttererde fällen), und schlägt aus dem Filtrat durch Ammoniak die Yttererde als Hydrat nieder, welches durch Glühen entwässert [271] wird. VAUQUELIN. — Die aus der Kali und Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak gefällte Yttererde hält immer etwas Schwefelsäure und Kali; auch bleibt das Ceriumoxyd beigemengt. BERZELIUS.

2. Man löst den gepulverten Gadolinit in Salpeter-Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt die Masse in erhitztem salzsäurehaltigen Wasser auf, filtrirt die Auflösung von der Kieselerde ab, und stellt dieselbe mit einer reichlichen Menge krystallisirten einfach-schwefelsauren Kali's, welches über die Flüssigkeit hinausragen muss, 24 Stunden lang zusammen, wo schwefelsaures Ceroydulkali als ein weißes Pulver niederfällt. Man filtrirt, wäscht ein wenig mit Wasser aus, welches mit einfach-schwefelsaurem Kali gesättigt ist, neutralisirt das Filtrat und Aussüßwasser mit Ammoniak, und fällt das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Ammoniak einen aus basisch-schwefelsaurer Yttererde und wenig Manganoydul bestehenden Niederschlag, welchen man noch feucht mit immer neuen Mengen verdünnten wässrigen kohlensauren Ammoniaks schüttelt und zusammenstellt. Die in dieser Flüssigkeit gelöste kohlensaure Yttererde fällt beim Sieden des Filtrats nieder, und wird dann geglüht. BERZELIUS. — Erscheint sie nach dem Glühen nicht graugelb, sondern braun, so hält sie Mangan. Um sie hiervon zu reinigen, löst man sie in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand im Sandbade bis zum Schmelzpunkt des Zinns, wodurch das salpetersaure Manganoydul zersetzt wird, löst in sehr wenig Wasser auf, seigt die fast syrupdicke Auflösung durch Papier, verdünnt sie darauf, fällt mit Ammoniak und glüht das

so erhaltene Hydrat. Die auf dem Filter bleibende Mangan-haltende Masse gibt beim Auswaschen mit mehr Wasser eine braune Flüssigkeit, welche man wieder abdampfen und erhitzen kann, um das Mangan zu scheiden. BERZELIUS. — 3. Man behandelt den Gadolinit, wie bei 2), mit Salpetersalzsäure u. s. w., verdünnt die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit viel Wasser, neutralisirt sie mit Ammoniak, fällt sie in der Wärme durch bernsteinsaures Ammoniak und filtrirt schnell (sonst fällt mit dem bernsteinsaurer Eisenoxyd auch bernsteinsäure Yttererde nieder), behandelt das abgedampfte Filtrat, wie bei 2), mit schwefelsaurem Kali, digerirt die vom schwefelsauren Ceroydul-Kali getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem Kali, glüht den gewaschenen Niederschlag heftig, wobei er noch viel Schwefelsäure verliert, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, welche Ceroyd und Manganhyperoxyd zurücklässt, versetzt das Filtrat gerade mit so viel kohlsaurem Natron, als zur Fällung der Erde nöthig ist (überschüssiges kohlsaures Natron würde sie wieder lösen), wäscht und glüht die kohlsäure Yttererde, löst sie in verdünnter Salpetersäure, wiederholt dieses Füllen durch kohlsaures Natron, Glühen und Aufnehmen in schwacher Säure mehrmals, dampft endlich die salpetersäure Lösung zur Trockne ab und glüht; oder fällt sie durch klee-saures [272] Ammoniak und glüht die gewaschene klee-säure Yttererde. BERLIN.

Zur Scheidung der Yttererde von Eisenoxyd empfiehlt Th. SCHREYER (Pogg. 56, 496) auch folgende Weise: Man neutralisirt die saure Lösung so weit mit Ammoniak, dass sie dunkler gelb, aber noch nicht rothgelb wird (in diesem Falle würde nachher klee-saures Alkali einen eisenhaltigen gelben Niederschlag geben), fügt viel wässriges essigsäures Ammoniak zum Gemisch, hierauf einfach-klee-saures Ammoniak in hinreichender Menge, welches weisse klee-säure Yttererde fällt, nach dem Waschen durch Glühen in reine zu verwandeln. (Bei Anwendung von klee-saurem Kali fällt klee-säure Yttererde-Kali nieder; dieses lässt nach dem Glühen Yttererde, mit kohlsaurem Kali gemengt, welches sich durch Wasser nicht völlig entziehen lässt.) Auf dieselbe Weise lassen sich Ceroydul und Lanthanerde von Eisenoxyd befreien.

Eigenschaften. Weisses Pulver, nur bei der heftigen Hitze, welche die Verbrennung des Yttriums begleitet, ein wenig schmelzbar.

WÜHLER. — BERZELIUS erhielt die Erde blass graugelb, und nur, wenn sie noch Schwefelsäure hielt, weils. BERLIN erhielt sie in möglichst reinem Zustande gelbweils, und zwar die durch Glühen des Hydrats erhaltene gelber, als die durch Glühen der klee-säuren Yttererde dargestellte. Auch nach Th. SCHREYER ist völlig Mangan-freie Yttererde gelb; wenn man sie jedoch glüht, so erscheint sie während des Glühens weils und färbt sich erst wieder bei abnehmender Glühhitze. Er leitet die Färbung von Didymoxyd ab, welches in starker Hitze Sauerstoff und damit die färbende Eigenschaft verliert, und beim Erkalten wieder aufnimmt. — Spec. Gew. 4,842, ECKEBERG; geruch- und geschmack-los; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Wird durch Weissglühen in Kaliumdampf nur sehr wenig zersetzt, H. DAVY, nicht durch Glühen mit Kohle im heftigsten Essenfeuer. GADOLIN.

	Berechnung.		BERZELIUS.
Y	32	80	80,1
O	8	20	19,9
YO	40	100	100,0

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Yttererde-Hydrat.* — Man fällt salz- oder essig-säure Yttererde durch ätzendes Kali. Mit Ammoniak ist die Fällung unvollständig, weil das gebildete Ammoniaksalz einen Theil der Erde

gelöst behält, BERLIN; aus salpeter- oder schwefel-saurer Yttererde fällen die Alkalien ein basisches Salz. BERZELIUS. — Der voluminöse Niederschlag wird beim Trocknen milchweiß und undurchsichtig. BERZELIUS. Er schrumpft beim Trocknen stark zusammen, verliert dabei seine rein weiße Farbe und zieht Kohlensäure an. BERLIN. — Hält nach KLAPROTH 31 Proc. Wasser.

b. Mit Säuren zu *Yttererdesalzen*. Die Affinität dieser Erde zu den Säuren ist geringer, als die der Alkalien und der Bittererde; dennoch zersetzt das Yttererdehydrat beim Kochen die Ammoniaksalze, und löst sich auf. BERZELIUS. Die Yttererdesalze sind farblos. Die häufig vorkommende röthliche Färbung ist nach MOSANDER von belgемischtem Didym-salz abzuleiten. BERLIN erhielt die unterschwefel-, salz-, salpeter- und essig-saure Yttererde farblos, nur bei der schwefelsauren zeigte sich ein schwacher Stich ins Rothe. — Die Yttererdesalze haben ein [273] größeres spec. Gewicht, als die übrigen Erdsalze. Die löslichen sind meistens krystallisationsfähig, haben einen süßen und etwas zusammenziehenden Geschmack und röthen Lackmus. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, falls diese flüchtig ist. Aus den aufgelösten Yttererdesalzen fällen die ätzenden Alkalien weiße voluminöse Flocken, theils von Yttererdehydrat, theils von basischem Salz; ein Ueberschuss des Alkali's löst den Niederschlag nicht wieder. Eben so wirken die Hydrothion-Alkalien unter Freiwerden des Hydrothions. BERZELIUS. Nach KLAPROTH und VAUQUELIN bewirken Einfach-Hydrothion-Alkalien keine Fällung. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron schlagen aus ihnen die kohlensaure Erde nieder; einfach-kohlensaures Kali oder Natron im Ueberschuss löst den Niederschlag sehr wenig auf, leichter anderthalb-kohlensaures Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali. H. ROSE. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt, bei höchstens 1000facher Verdünnung, einen weißen, in Salzsäure löslichen und beim Kochen wieder erscheinenden Niederschlag. — Schwefelsaures Kali fällt aus den concentrirten Lösungen nach längerer Zeit ein Doppelsalz, in viel Wasser, auch wenn es mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, völlig löslich. BERZELIUS. — Halb-arsensaures Natron gibt einen weißen Niederschlag. — Klee-säure fällt selbst aus etwas sauren Lösungen klee-saure Yttererde, als voluminösen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Klee-saures Kali fällt klee-saure Yttererde-Kali. — Einfach-Cyaneisen-Kalium fällt weißes Cyaneisen-Yttrium. — Galläpfeltinctur gibt lockere graue, KLAPROTH, oder braune, VAUQUELIN, Flocken.

Ohne fällende Wirkung sind: Hydrothion, kohlensaurer Kalk, der nur bei Gegenwart von Eisenoxyd mit diesem etwas Yttererde niederschlägt, KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 92), bernsteinsäure Alkalien (außer bei großer Concentration) und Anderthalb-Cyaneisenkalium.

Yttrium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Yttererde. — Kommt in der Natur vor. — Das Hydrat zieht die Kohlensäure der Luft an. VAUQUELIN. — Fällt man ein Yttererdesalz genau durch die erforderliche Menge von kohlensaurem Natron, so erscheint der gewaschene und getrocknete Niederschlag als ein weißes lockeres Pulver; aber bei überschüssigem kohlensauren Natron verwandelt sich der unter der Flüssigkeit befindliche Niederschlag

allmählig in kleine weisse, glänzende Krystalle. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung: $Y_2O_3 \cdot CO_2 + 3 Aq$. BERLIN. — Das Salz verliert bei 100° $\frac{1}{3}$ seines Wassers, bei ungefähr 130° das übrige; in der Glühhitze entweicht die meiste Kohlensäure, aber selbst nach 2stündigem Weissglühen behält die Erde noch ein paar Proc. zurück. BERLIN. — [274] Die kohlensaure Yttererde löst sich allmählig in wässrigem salzsauren Ammoniak und andern Ammoniaksalzen unter Freimachung von kohlensaurem Ammoniak. BERZELIUS. — Sie löst sich nicht in Wasser, aber in sehr geringer Menge in wässriger Kohlensäure. GADOLIN, BERLIN.

	Berechnung.		KLAPROTH. BERLIN.	
Y_2O_3	40	44,94	55	} 69,76
CO_2	22	24,72	18	
$3 H_2O$	27	30,34	27	30,24
$Y_2O_3 \cdot CO_2 + 3 Aq$	89	100,00	100	100,00

Yttrium und Boron.

Boraxsaure Yttererde. — Mit Boraxsäure schmilzt die Yttererde zu einem weissen Schmelz. GADOLIN. Einfach- und zweifach-boraxsaures Natron gibt mit Yttererdesalzen einen weissen Niederschlag, im feuchten Zustande schleimig und durchscheinend, nach dem Trocknen weiss, zusammenhängend, während des Auswaschens aus der Luft Kohlensäure anziehend. BERLIN.

Yttrium und Phosphor.

A. Phosphor-Yttrium. — Yttrium, mit Phosphor erhitzt, entzündet sich in dessen Dampf und bildet ein schwarzgraues Pulver, welches mit Wasser leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. WÜHLER. Durch Glühen von Yttererde in Phosphordampf lässt sich kein Phosphor-Yttrium darstellen. BERLIN.

B. Phosphorsaure Yttererde. — a. Drittel. — Findet sich natürlich, 62,58 Yttererde, 33,49 Phosphorsäure (nebst etwas Flusssäure) und 3,93 basisch-phosphorsaures Eisenoxyd haltend. BERZELIUS. — 1. Man fällt ein mit Phosphorsäure versetztes Yttererdesalz durch Ammoniak. — 2. Fällt aus der gesättigten Auflösung des Salzes b in Salzsäure beim Kochen nieder. — Der gewaschene gallertartige, durchscheinende Niederschlag zieht während des Trocknens Kohlensäure an, bis er in ein Gemenge von kohlensaurer und von halb-phosphorsaurer Yttererde übergegangen ist. Vor dem Glühen ist er leicht, nach dem Glühen schwierig in Säuren löslich. Die Lösung des Salzes in Salz- oder Salpeter-Säure lässt es beim Abdampfen als einen schmelzweissen unlöslichen Rückstand; die Lösung in Schwefelsäure setzt beim Abdampfen das Salz krystallisch ab, so dass die concentrirte Säure nichts mehr enthält, und die Krystalle lösen sich theilweise [als schwefelsaure Yttererde?] in Wasser, während ein Skelett von halb-phosphorsaurer Yttererde zurückbleibt. BERZELIUS.

b. Halb. — Man fällt ein Yttererdesalz durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. — Weisses Pulver, vor [275] dem Lüthrohr nicht schmelzend. GADOLIN. Die gesättigte Lösung dieses Salzes in Salz- oder Salpeter-Säure setzt beim Kochen das Salz a ab. BERZELIUS.

c. *Saure*. — Durch Auflösen von b in Phosphorsäure. Herb-sauer, gibt beim Abdampfen eine Gallerte. GADOLIN.

Yttrium und Schwefel.

A. *Schwefel-Yttrium*. — Yttrium, mit Schwefel erhitzt, entzündet sich, sobald der Schwefel in Dampf verwandelt ist, und verbrennt zu grauem pulverigen Schwefel-Yttrium, welches sich in Wasser nicht löst oder verändert, aber mit wässrigen Säuren rasch Hydrothion entwickelt. WÖHLER.

B. *Schweflige Yttererde*. — Man übergießt Yttererdehydrat mit wässriger schwefliger Säure, oder fällt ein Ytterdesalz durch schwefligsaures Alkali. — Weißes Pulver, nicht in Wasser, aber etwas in wässriger schwefliger Säure löslich; diese Lösung, an der Luft verdunstend, gibt Krystalle von schwefelsaurer Yttererde. BERLIN.

	Berechnung.		BERLIN.
YO	40	55,56	55,57
SO ²	32	44,44	44,43
YO ² ,SO ⁴	72	100,00	100,00

C. *Unterschwefelsaure Yttererde*. — Die Lösung der Yttererde in der wässrigen Säure, freiwillig bis zur Syrupdicke verdunstend, liefert wasserhelle, glänzende, lange, rechtwinklige, schiefe abgestumpfte Säulen, die, so wie die Auflösung, schon bei 100° schweflige Säure entwickeln. BERLIN.

D. *Schwefelsaure Yttererde*. — a. *Drittel*. — Durch Glühen des einfach-sauren Salzes oder Fällung aus dessen wässriger Lösung mittelst überschüssigen Ammoniaks. — Weißes Pulver. Verliert bei anhaltendem starken Glühen alle Säure. Nicht löslich. BERZELIUS. — Selbst überschüssiges Kali fällt aus der schwefelsauren Lösung ein basisches Salz. Dampft man die Auflösung des basischen Salzes in Salpetersäure ab, so schießt einfach-schwefelsaure Yttererde an, während salpetersaure Yttererde gelöst bleibt. BERLIN.

b. *Einfach*. — Die Erde löst sich in Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf. VAUQUELIN. — Kleine, feste, blass-amethystrothe, luftbeständige, geschobene 4seitige und 6seitige Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, ECKEBERG, von 2,79 spec. Gewicht, von süßem, hintennach herben Geschmack. — Das Salz verwittert schon bei 40°, wird, unter Beibehaltung seiner Form, milchweiß und erhält unter Wasser seine Durchsichtigkeit nicht wieder. BERZELIUS. Durch Glühhitze oder durch überschüssiges Ammoniak verwandelt es sich unter Verlust von $\frac{2}{3}$ der Säure in a. BERZELIUS. — Löst sich [276] sehr langsam in 25 bis 30 Th. KLAPROTH, in 50 Th. VAUQUELIN, kaltem, in nicht viel weniger heißem Wasser auf. in Wasser, welches Schwefelsäure hält, ist es weniger löslich als in reinem, daher überschüssige Schwefelsäure die Krystallisation befördert. BERZELIUS.

Yttrium und Selen.

A. *Selen-Yttrium*. — Yttererde, mit Selen bis zu dessen Schmelzpunkt erhitzt, verbindet sich mit ihm unter schwacher Feuerentwicklung zu einer schwarzen Masse, die das reine Wasser nicht zersetzt,

aber mit verdünnten Säuren Hydroselen entwickelt. WÖHLER. — Hydroselen-Ammoniak fällt die Yttererdesalze fleischroth. BERZELIUS.

B. *Selenigsaure Yttererde*. — Die einfach-selenigsauren Alkalien fallen aus Yttererdesalzen große weiße käsige Flocken, die zu einem weissen Pulver austrocknen, das beim Erhitzen erst Wasser, dann alle Säure verliert, und weder in Wasser, noch in überschüssiger seleniger Säure löslich ist. BERZELIUS.

Yttrium und Iod.

A. *Iod-Yttrium*. — Die wässrige Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten kleine, klare Krystalle, wie es scheint, Fig. 15; beim heissen Abdampfen bleibt eine zerfließliche Salzmasse. An der Luft geglüht, lassen die Krystalle Iodyttrium-Yttererde. Sie lösen sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. BERLIN.

B. *Iodsaure Yttererde*. — Fällt als weisses Pulver nieder, oder setzt sich beim Verdunsten seiner Auflösung in Salpetersäure als eine wasserfreie weisse Rinde an das Gefäß ab. Zersetzt sich, an der Luft geglüht, mit Explosion und Feuer, unter Entwicklung von Ioddampf und Sauerstoffgas. Löst sich in 190 Th. Wasser. BERLIN.

Yttrium und Brom.

A. *Brom-Yttrium*. — Die Lösung der Yttererde in wässrigem Hydrobrom gibt beim Abdampfen einen Syrup, aus welchem sich kleine zerfließliche Würfel absetzen. BERLIN. — Wässriges Brom wirkt unbedeutend auf Yttererde, etwas Brom-Yttrium und bromsaure Yttererde bildend. BERLIN.

B. *Bromsaure Yttererde*. — Der Iodsauren ähnlich. Lässt beim Glühen Brom-Yttrium. Verpufft nicht unter dem Hammer, mit Kohle oder Schwefel gemengt. Löst sich leichter in Wasser, als die Iodsaure Yttererde. BERLIN.

[277]

Yttrium und Chlor.

A. *Chlor-Yttrium*. — Man leitet über ein in einer Glas- oder Porcellan-Röhre glühendes Gemenge von Yttererde und Kohle trocknes Chlorgas. Das Chlor-Yttrium sublimirt sich in weissen glänzenden Nadeln, welche in der Nähe des glühenden Theils der Röhre zu einer weissen Krystallmasse zusammengeschmolzen sind. Durch Kalium zersetzbar (II, 255). WÖHLER. — Ist die Yttererde aus einer Flüssigkeit, welche Schwefelsäure und Kali hält, durch überschüssiges Ammoniak gefällt, so liefert sie bei der Behandlung mit Kohle und Chlor wegen ihres Gehalts an Schwefelsäure und Kali zuerst ein dunkelrothes, dickflüssiges Gemisch von Chlorschwefel und Chloryttrium, dann ein Sublimat von reinem Chloryttrium, und in der Kohle bleibt eine Verbindung von Chloryttrium mit Chlorkalium als eine aufgequollene Krystallmasse, die auch bei heftigem Glühen kein Chloryttrium entwickelt. WÖHLER.

Gewässertes Chloryttrium oder *salzsaure Yttererde*. — Das Chloryttrium löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und zerfließt schnell an der Luft. WÖHLER. Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von Yttererde in Salzsäure. Die Lösung, an der Luft verdun-

stend, liefert nach längerer Zeit kleine, wasserhelle, äusserst leicht lösliche Tafeln. BERLIN. In der Wärme abgedampft, lässt sie eine gummiartige, schwer auszutrocknende, bei geringer Hitze schmelzende, an der Luft zerfließende Masse. GADOLIN, VAUQUELIN. Dieselbe entwickelt beim Glühen Salzsäure und lässt Yttererde. BERZELIUS.

Yttrium und Fluor.

A. *Fluor-Yttrium*. — Kommt unrein im *Ytterocerit* und *Fluorcerium* vor. — Durch Fällern der salzsauren Yttererde mit flusssaurem Kali erhält man gewässertes Fluoryttrium, oder *flusssaure Yttererde* als weisses Pulver, GAY-LUSSAC u. THENARD, von herbem Geschmack, feuchtes Lackmuspapier röthend, weder in Wasser noch in wässriger Flusssäure löslich. Beim Glühen verwandelt es sich unter Verlust von Wasser in trocknes Fluoryttrium, welches ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmuspapier ist. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 23).

B. *Fluor-Boronyttrium* und *flusssaure Boraxsäure-Yttererde*. — Nur bei Säureüberschuss in Wasser löslich, und daraus beim Abdampfen krystallisirend. BERZELIUS.

Yttrium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Yttererde*. — Die abgedampfte Lösung, längere Zeit hingestellt, liefert grosse farblose Krystalle, BERZELIUS; bei 50° abgedampft, dann rasch abgekühlt, liefert sie farblose Blätter, BERLIN. ECKEBERG erhielt durch Abdampfen eine strahlige, KLAPROTH eine schleimige [278] Masse, und VAUQUELIN bei stärkerm Abdampfen eine honigdicke, die beim Erkalten steinhart wurde. Schmeckt stärker, als die schwefelsaure Yttererde. VAUQUELIN. — Wird an der Luft weich und zerfließt. ECKEBERG.

B. *Kohlensaures Yttererde-Ammoniak*. — Die kohlensaure Yttererde löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak zwar leichter auf, als das Ceroxydul, doch bedarf sie dessen nach VAUQUELIN 5- bis 6-mal soviel, als die kohlensaure Stifserde. Sehr kleine Mengen von Ceriumoxydul oder Eisenoxyd machen die kohlensaure Yttererde fast unlöslich in kohlensaurem Ammoniak. BERLIN. — Aus einer zu concentrirten Auflösung setzt sich das kohlensaure Yttererde-Ammoniak nach 24 Stunden als ein weisses Pulver ab, welches sich nicht in kohlensaurem Ammoniak löst. BERZELIUS. — Die Auflösung wird durch Erhitzen und durch Säuren zersetzt.

Yttrium und Kalium.

A. *Kohlensaures Yttererde-Kali*. — Die kohlensaure Yttererde löst sich in wässrigem kohlensauren Kali auf, jedoch schwieriger, als in kohlensaurem Ammoniak.

B. *Schwefelsaures Yttererde-Kali*. — Durch Vereinigen der 2 einfachen Salze. Krystallische Körner, weniger in Wasser löslich, als schwefelsaure Yttererde, leichter, als schwefelsaures Ceroxydulkali. GAHN u. BERZELIUS. Die Verbindung hält die beiden einfachen Salze zu gleichen Atomen. Sie löst sich in 16 Th. kaltem Wasser, in 10 Th.

kaltem Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, und in noch weniger dieser Lösung, wenn sie zugleich ein Ammoniaksalz oder freie Säure enthält. BERLIN.

C. *Chlor-Yttrium-Kalium*. — (II, 261 unten). — Wird auch erhalten durch Zusammenschmelzen der einfachen Chlormetalle. Löst sich in Wasser unter Erhitzung.

D. *Fluor-Yttrium-Kalium*. — Scheint durch Kalium beim Glühen zersetzbar, aber in der Weißglühhitze wird es wieder hergestellt unter Verflüchtigung des Kaliums. BERZELIUS.

Yttrium und Natrium.

A. *Kohlensaures Yttererde-Natron*. — Wässriges kohlensaures Natron löst wenig kohlensaure Yttererde, durch Neutralisiren mit Säuren fällbar, KLAPROTH, und sich beim Verdunsten auf das Gefäß als eine weiße Haut absetzend, BERLIN. Auch in wässrigem kohlensauren Natron löst sich die kohlensaure Yttererde auf. — Vor dem Löthrohr lässt sich die Erde nicht mit kohlensaurem Natron zusammenschmelzen. BERZELIUS.

[279] B. In Borax und in Phosphorsalz löst sich die Erde reichlich zu einem klaren Glase, das sowohl beim stofsweisen Blasen, als auch bei Uebersättigung mit Erde durch das bloße Erkalten milchweiß wird. BERZELIUS.

[Es wurde schon bemerkt, dass die Substanz, welche gewöhnlich *Yttererde* genannt wird, in Wirklichkeit ein Gemenge von drei bestimmt verschiedenen salzfähigen Basen ist. Für die stärkere derselben hat man den Namen *Yttererde* beibehalten, die beiden andern sind *Erbinerde* und *Terbinerde* genannt worden. Auf folgende Weise werden sie von einander getrennt:

Setzt man Ammoniak in kleinen Mengen nach und nach zu einer Auflösung von roher Yttererde in Salzsäure, sammelt die bei jedem Zusatz entstandenen Niederschläge einzeln auf, wäscht und trocknet sie, so erhält man verschiedene basische Salze, von denen das letzte farblos ist und aus reiner Yttererde besteht. Geht man von diesem zurück, so findet man, dass die Niederschläge röthlich und beinahe durchsichtig werden, und stets mehr und mehr *Terbinerde* oder *Terbumoxyd* enthalten, während die zuerst entstandenen Niederschläge die meiste *Erbinerde* oder *Erbiumoxyd*, jedoch mit Terbin- und Ytter-Erde gemischt, enthalten. — Wenn man eine Auflösung von roher Yttererde in Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelt, und die Niederschläge einzeln erhitzt werden, so gibt der erste Niederschlag ein tiefgelbes Oxyd; die Farbe der späteren wird immer heller, bis man zuletzt ein farbloses Oxyd erhält, welches nur aus Yttererde besteht, die mit einer geringen Menge Terbinerde vermischt ist. — Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dass die rohe Yttererde vollständig frei von Eisen, Uran u. s. w. ist. Es ist deshalb besser, die ursprüngliche Lösung mit einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium zu fällen und, wenn der Niederschlag keine blaugrüne Farbe mehr zeigt, die Flüssigkeit zu filtriren und das Filtrat, wie oben angegeben, zu behandeln. — Noch besser säuert man die Lösung der rohen Yttererde an und tröpfelt sie allmählig unter beständigem Um-

rühren in eine Lösung von zweifach kleeurem Kali, so lange der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder auflöst. Nach einigen Stunden setzt sich ein Niederschlag ab, dieser wird abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit zweifach-kleeurem Kali behandelt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das letzte Filtrat gibt beim Neutralisiren mit einem Alkali eine geringe Menge von fast reiner kleeure Yttererde. Die zuerst entstandenen Niederschläge sind krystallisch und fallen schnell auf den Boden des Gefäßes, während der letzte pulverförmig ist und sich langsam absetzt. Die ersten enthalten die grösste Menge von Erbinerde, gemengt mit Terbin- und Ytter-Erde; die folgenden vorzüglich Terbinerde verunreinigt mit Erbin- und Ytter-Erde; die letzten fast reine Yttererde. Die anfangs entstandenen Niederschläge sind immer röthlich, die letzten farblos. — Wenn man die gemengten Erden durch ein kleeures Salz fällt, und den Niederschlag mit stark verdünnter Schwefelsäure digerirt (1 Th. Säure auf 49 Th. Wasser), so zieht die Säure zuerst die eigentliche Yttererde aus; behandelt man den Rückstand fortwährend mit neuen Mengen frischer Säure, so verringert sich die aufgelöste Menge mehr und mehr; zugleich färbt der ungelöste Theil sich beim Glühen stärker gelb. Wenn die Yttererde auf diese Weise entfernt ist, wird das rückständige kleeure Salz ausgewaschen und geglüht, die zurückbleibende Erde in Salpetersäure gelöst und die Lösung, die nicht zu verdünnt sein darf, bis zur Sättigung mit gepulvertem schwefelsauren Kali gemischt. Hierdurch wird die Erbinerde als Doppelsalz von schwefelsaurem Erbinoxyd und Kali ausgefällt, welches in mit schwefelsaurem Kali gesättigtem Wasser fast unlöslich ist, von reinem Wasser aber leicht gelöst wird. Das Doppelsalz von Terbinerde und Kali bleibt in Lösung. Wenn die Flüssigkeit abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen ist, so kann das Doppelsalz von Erbinerde und Kali in reinem Wasser gelöst und die Erbinerde durch Kalilauge gefällt, ausgewaschen und geglüht werden. — Aus dem Filtrate wird die Terbinerde ebenfalls durch Kalilauge gefällt.

Die *Yttererde* im engeren Sinne ist farblos, nach dem Glühen milchweiss. In Berührung mit geringen Mengen starker Säuren erhitzt sie sich stark und wird gelöst, wiewohl nicht so rasch als von verdünnten Säuren. Ihre neutralen Lösungen schmecken anfangs süß, nachher zusammenziehend.

Schwefelsaure Yttererde krystallisirt in kleinen, zusammengewachsenen, farblosen Säulen, ohne den geringsten Stich in das Amethystfarbene. Das Salz hält das Krystallwasser noch bei 80° zurück; aber beim Erhitzen über der Spirituslampe verliert es das Wasser und wird milchweiss.

Salpetersaure Yttererde ist zerfließlich; die concentrirte Lösung bildet einen dicken Syrup, der nach dem Erkalten blättrige Krystalle gibt.

Chloryttrium ist nicht flüchtig. Eine syropdicke Lösung gibt bei freiwilligem Verdunsten eine strahlige Krystallmasse, die langsam an der Luft zerfließt. —

Terbiumoxyd oder *Terbinerde* ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Das Verhalten zu Säuren ist dem der Yttererde sehr ähnlich. Die Salze haben einen zuckersüßen und zusammenziehenden Geschmack. In fester Form haben sie eine amethystrothe Farbe, die jedoch nicht immer gleich stark ist.

Schwefelsaure Terbinerde bildet grössere Krystalle als schwefelsaure Yttererde; sie verwittern bei ungefähr 50° und werden milchweiss, ohne jedoch zu Pulver zu zerfallen.

Salpetersaure Terbinerde. Die Lösung bekommt bei der Verdunstung, bevor sich Krystalle bilden, fast immer eine röthliche Färbung. Das Salz bildet eine strahlige Krystallmasse von deutlich rosenrother Farbe; zerfließt nicht an der Luft.

Erbiumoxyd oder *Erbinerde*, erhalten durch Glühen des basischen salpetersauren Salzes, oder des durch Kali gefällten Hydrates, hat eine tiefgelbe Farbe; durch Glühen des kleeausen oder des neutralen salpetersauren Salzes erhält man es von hellerer Farbe, da es feiner vertheilt ist. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas gibt es etwas Wasser und wird farblos. Wird es nachher gelinde geglüht, so bekommt es seine frühere Farbe wieder, nimmt dabei aber nur wenig an Gewicht zu. Bildet mit Säuren farblose Lösungen. Löst sich in Salzsäure ohne deutlich wahrnehmbare Chlorentwicklung.

Schwefelsaure Erbinerde schmeckt zuckersüss, ist farblos und krystallisirt wie die schwefelsaure Ytter- oder Terbin-Erde, aber es verwittert nicht bei 80°, selbst wenn man es eine Woche lang in dieser Temperatur lässt.

Salpetersaure Erbinerde ist ebenfalls den salpetersauren Salzen der vorhergehenden Erden ähnlich, seine Lösung färbt sich indessen nicht roth beim Concentriren. Erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse, die gewöhnlich farblos ist, zuweilen aber einen Stich in's Röthliche hat und nicht an der Luft zerfließt. MOSÄNDER. (*Ann. Pharm.* 48, 219.) BERZELIUS (Lehrbuch 5te Aufl. Bd. II. S. 177.) W.]

ELFTES CAPITEL.

G L Y C I U M.

VAUQUELIN. Süfserde. *Scher. J.* 1, 341; auch *Crell Ann.* 1798, 2, 422. — Ferder: *Scher. J.* 1, 590.

KLAPROTH. Süfserde. Dessen *Beiträge*, 3, 215 u. 221.

BERZELIUS. Süfserde. *Schw.* 15, 296.

WÖHLER. Glycium. *Pogg.* 13, 577.

C. G. GMELIN. Süfserde. *Pogg.* 50, 175.

Graf F. v. SCHAFFGOTSCH. Süfserde. *Pogg.* 50, 183.

AWDEJEW. Süfserde. *Pogg.* 56, 101.

Glycium, Beryllium.

Geschichte. VAUQUELIN entdeckte 1798 die Süfserde. WÖHLER und BUSBY stellten aus ihr 1828 das Metall dar.

Vorkommen. Selten; findet sich als kieselsaure Süfserde rein im Phenakit, und, neben andern kieselsauren Salzen, im Beryll, Euklas, Leukophan, Chrysoberyll, Helvin und in manchem Gadolinit.

Darstellung. 1. Aus Chlor-Glycium durch Kalium, ganz wie die des Yttriums. WÖHLER. (II, 255.) Eben so verfährt BUSBY (*J. Chim. med.* 4, 455; auch *Schw.* 54, 241). — 2. Indem BECQUEREL eine mit wenig salzsaurem Eisenoxydul gemischte concentrirte Lösung der salzsauren Süfserde auf dieselbe Weise galvanisch behandelte, wie die salzsaure Bittererde (II, 203 unten), setzte sich zuerst Eisenhaltendes, dann reines Glycium ab in glänzenden stahlgrünen Krystallblättern. — 3. Kaliumdampf über in einer Platinröhre weißglühende Süfserde geleitet, liefert ein Gemenge aus Kali, Erde und dunkelgefärbten, metallglänzenden Theilen, welche beim Erhitzen an der Luft das Ansehen einer Erde annehmen, und welche sich auch in Wasser, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung, in Erde verwandeln. H. DAVY (*Giltb.* 37, 186). — 4. Das Kalium verhält sich gegen das Fluor-Glycium-Kalium, wie gegen das Fluor-Yttrium-Kalium. BERZELIUS.

Eigenschaften. Dunkelgraues Pulver, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend; sehr strengflüssig. WÖHLER. Schwarze Masse mit einigen glänzenden Punkten. BUSBY. Stahlgraue Schuppen. BECQUEREL.

Das von BERZELIUS angenommene Atomgewicht der Süfserde = 25,7 (woraus das Atomgewicht des Glyciums = 17,7 gefolgert wurde) ist in [280] Folge der neuern Untersuchungen AWDEJEW's auf die Hälfte, oder genauer auf 12,647 reducirt, und hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Glyciums = 4,647, oder in runderer Zahl = 4,7.

Verbindungen des Glyciums.**Glycium und Sauerstoff.****Süfserde. GO.****Glyciumoxyd, Glycinerde, Beryllerde, Smaragderde, Glycine.**

Bildung. Das Glycium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in der Luft; darin bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu weißer Erde; in Sauerstoffgas mit außerordentlichem Glanze, und die gebildete Erde zeigt keine Spur von Schmelzung. Hält das Glycium Süfserdehydrat belgemengt, so zeigt sich beim Verbrennen in Sauerstoffgas eine von dem entwickelten Wasserstoffgas herrührende Flamme. WÖHLER. — Nach BUSBY verwandelt sich das Glycium beim Erhitzen an der Luft nur schwierig und langsam in Süfserde. — Das Glycium verändert sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser und in wässrigem Ammoniak; aber in kalter verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd, in erwärmtem Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure, und in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, so wie in Kalilauge, von Wasserstoffgas. WÖHLER.

Darstellung. 1. VAUQUELIN schmelzt 1 Th. feines Beryllpulver mit 3 Th. Kalihydrat (oder kohlensaurem Kali oder Natron, in stärkerer Hitze), nimmt die Masse in verdünnter Salzsäure auf, dampft zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure-haltigem Wasser, filtrirt von der Kieselerde ab, schlägt aus dem Filtrat durch Ammoniak Süfserde- und Alaunerde-Hydrat (nebst etwas Eisenoxyd) nieder, löst den gewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure, versetzt die Lösung

mit schwefelsaurem Kali, lässt aus ihr den Alaun anschleifen, übersättigt die Mutterlauge, welche neben sämtlicher Süfserde noch etwas Alaunerde hält, mit sehr viel kohlensaurem Ammoniak, stellt das Gemisch im verschlossenen Gefäße einige Tage unter häufigem Bewegen hin, filtrirt die Flüssigkeit, welche kohlensaure Süfserde in kohlensaurem Ammoniak gelöst enthält, von Alaunerde- und Eisenoxyd-Hydrat ab, kocht das Filtrat, bis das kohlensaure Ammoniak verjagt und die kohlensaure Süfserde niedergefallen ist; sammelt diese auf dem Filter und glüht sie nach dem Auswaschen zum Verjagen der Kohlensäure. — Es ist gut, die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Ammoniak zu versetzen, weil sich beim Kochen wieder Süfserde durch Zersetzung des in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaksalzes auflösen kann. — 2. BERZELIUS schmelzt den Beryll mit 3 Th. kohlensaurem Kali, verfährt dann wie VAUQUELIN, stellt aber das durch Ammoniak gefällte Süfserde- und Alaunerde-Hydrat (ohne erst die meiste [281] Alaunerde als Alaun zu scheiden) sogleich in frischgefalltem feuchten Zustande mit einem Ueberschuss von wässrigem kohlensauren Ammoniak unter Schütteln zusammen, filtrirt und kocht. — 3. BERTHIER erhitzt ein fest in den Tiegel eingedrücktes Gemeng von gepulvertem Beryll und Marmor zu gleichen Theilen im Essenfeuer, nimmt es heraus, sobald es gut schmilzt, weil sonst der Tiegel zerfressen wird, behandelt die feingepulverte Masse mit Salzsäure, welche die Kieselerde als Gallerte ausscheidet, und verfährt mit dem Filtrate auf ähnliche Weise, wie bei 1) oder 2). Oder er löst das Eisenoxyd-haltende Gemisch von Alaunerde- und Süfserde-Hydrat in Kali, filtrirt vom Eisenoxyd ab, übersättigt das Filtrat ein wenig mit Salzsäure, fällt beide Erden durch Ammoniak, wäscht sie aus, löst sie in wässriger schwefliger Säure, und kocht die Lösung bis zum Verjagen aller überschüssigen Säure. Die schwefligsaure Alaunerde fällt nieder, die schwefligsaure Süfserde bleibt gelöst und lässt sich nach dem Filtriren durch Ammoniak fällen. (*Ann. Chim. Phys.* 50, 371).

Eigenschaften. Sanftes, leichtes, sehr voluminöses, weißes Pulver, von 2,967 spec. Gewicht, ECKEBERG; in der Hitze weder erhärtend noch sich zusammenziehend; nur in den heftigsten Hitzgraden schmelzbar. H. DAVY. Geschmacklos, stark an der Zunge hängend.

Berechnung nach AWDEJEW.

G	4,7	37,01
O	8	62,99
GO	12,7	100,00

Zersetzungen. In der Weißglühhitze durch Kalium, und, bei Gegenwart von Eisen, auch durch Kohle.

Verbindungen. — a. Mit Wasser: — *Süfserdehydrat.* — Wird erhalten durch Niederschlagen eines aufgelösten Süfserdesalzes mit einem Alkali. — Das durch Ammoniak gefällte Hydrat gleicht in feuchtem Zustande ganz dem Alaunerdehydrat, zerfällt aber beim Trocknen zu einem weißen Pulver. Es verliert bei stärkerem Erhitzen sein Wasser, ohne Erglimmen zu zeigen. Gr. SCHAFFGOTSCH.

SCHAFFGOTSCH
bei 100° getrocknet.

	Berechnung.	Oder?			
GO	12,7 58,52	3 GO	38,1	51,42	51,5
HO	9 41,48	4 HO	36	48,58	48,5
GO,HO	21,7 100,00		74,1	100,00	100,0

b. Mit Säuren zu *Süfserdesalzen*.. Die geglühte Süfserde löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, das Hydrat schnell. Die Affinität der Süfserde zu den Säuren ist geringer, als die der Alkalien und der Bitter- und Ytter-Erde; beim Kochen jedoch zersetzt das Süfserdehydrat die Ammoniaksalze und löst sich auf. BERZELIUS. Die Süfserdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie sind [282] meistens in Wasser auflöslich. Die auflöslichen schmecken süß und herb, und röthen Lackmus. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wofern diese keine fixe ist. — Aus ihrer Lösung schlägt ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron das Hydrat in voluminösen Flocken nieder, eben so wirken Hydrothion-Alkalien, unter Freiwerden des Hydrothions; das gefällte Hydrat löst sich in einem Ueberschuss von Kali oder Natron wieder auf, daraus durch Salmiak fällbar, nicht in einem Ueberschuss von Ammoniak. Auch die erdigen Alkalien, so wie Bittererde und Yttererde schlagen die Süfserde als Hydrat nieder. Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällen voluminöse kohlensaure Süfserde, in einem großen Ueberschuss des kohlensauren Alkali's wieder löslich. Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso, nur dass ein viel geringerer Ueberschuss desselben zur Wiederauflösung nöthig ist. VAUQUELIN. — Kohlensaurer Baryt fällt die Süfserde bei der Digestion theilweise, beim Kochen fast vollständig. AWDEJEW. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron fällt aus den Süfserdesalzen weißse Flocken. In der Wärme mit so viel Fluor-Kalium versetzt, dass ein Niederschlag zu entstehen beginnt, setzen sie beim Erkalten Krystallschuppen eines schwer löslichen Doppelsalzes ab. BERZELIUS. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt anfangs ein klares Gemisch, welches aber nach einiger Zeit gallertartig geseht. H. ROSE. Bernsteinsaures Alkali fällt die Süfserdesalze weiß. Galläpfeltinctur gibt mit einigen gelbe Flocken. VAUQUELIN.

Die Süfserdesalze werden nicht gefällt durch Hydrothion, schwefelsaures Kali, Kieselflussssäure, kohlensauren Kalk, v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 92), Klee- und Kleesäure und weinsaure Alkalien, und durch Anderthalb-Cyaneisenkalium. Die Angabe von PERSOZ (*Chim. moléculaire* 388), dass die Süfserdesalze durch Erhitzen mit essigsaurem Natron gefällt werden, fand ich wenigstens bei der salzsauren Süfserde nicht bestätigt.

c. Mit Kali und Natron.

Glycium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Süfserde. — Das Süfserdehydrat zieht aus der Luft die Kohlensäure an. VAUQUELIN. — Das Salz fällt nieder: 1. beim Erhitzen des kohlensauren Süfserde-Ammoniaks; 2. beim Zersetzen eines Süfserdesalzes durch nicht überschüssiges kohlensaures Alkali. — Nach 1) körnig, sich leicht zu Boden setzend, BERZELIUS; sehr voluminos, Gr. SCHAFFGOTSCH. Weich und fettig anzufühlen, geschmacklos. Verliert in der Hitze ihre Kohlensäure, löst sich nicht merklich in wässriger Kohlensäure, aber leicht in wässrigen kohlensauren Alkalien. VAUQUELIN. Löst sich beim Kochen mit wässrigen Ammoniaksalzen unter Entwicklung von kohlensauren Ammoniak. BERZELIUS.

[283]

Berechnung.		Gr. SCHAFFGOTSCH.	
5 GO	63,5	48,66	47,53
CO ²	22	16,86	17,57
5 HO	45	34,48	34,90
130,5		100,00	100,00

Glycium und Phosphor.

A. *Phosphor-Glycium*. — Glycium, in Phosphordampf erhitzt, verbrennt mit lebhaftem Feuer zu einem grauen Pulver, welches mit Wasser leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. WÖHLER.

B. *Unterphosphorigsaure Süßerde*. — Man sättigt wässrige unterphosphorige Säure in der Kälte mit Süßerdehydrat, und lässt das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Es bleibt ein dicker Schleim, der an der Luft zu einer harten Masse von muschligem Bruche austrocknet. H. ROSE. (Pogg. 12, 86).

C. *Phosphorigsaure Süßerde*. — Phosphorigsaures Ammoniak gibt mit salzsaurer Süßerde einen weißen Niederschlag, welcher, nach dem Trocknen in einer Retorte erhitzt; unter einer Feuererscheinung phosphorfreies Wasserstoffgas entwickelt. H. ROSE (Pogg. 9, 40).

D. *Phosphorsaure Süßerde*. — a. *Halb*. — Durch Fällen eines Süßerdesalzes mit überschüssigem gewöhnlichen halbphosphorsauren Natron. Weißer schleimiger Niederschlag, der vor dem Löthrohre zu einer, auch beim Erkalten durchsichtig bleibenden, Glasperle schmilzt. Nicht in Wasser, aber in wässrigen Säuren, auch in Phosphorsäure, löslich. VAUQUELIN.

b. Die *saure* wird durch Auflösen der neutralen in wässriger Phosphorsäure erhalten.

Glycium und Schwefel.

A. *Schwefel-Glycium*. — Glycium, mit Schwefel bis zu dessen völligem Verdampfen erhitzt, nimmt denselben unter sehr lebhaftem Feuer auf, und bildet eine graue ungeschmolzene Masse, die sich in Wasser schwierig und ohne Entwicklung von Hydrothion löst, und die mit wässrigen Säuren rasch Hydrothiongas liefert. WÖHLER. Schwefelsaure Süßerde, in der Glühhitze durch Wasserstoffgas oder Hydrothiongas zersetzt, liefert kein Schwefel-Glycium, sondern reine Süßerde. WÖHLER. — Beim Erhitzen von Süßerde mit Schwefel bleibt die Erde unzersetzt zurück. VAUQUELIN.

B. *Schwefligsaure Süßerde*. — Süßerdehydrat löst sich leicht in schwefliger Säure, und fällt beim Kochen der Lösung nicht daraus nieder (Unterschied von Alaunerde.) BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 50, 371).

[284] C. *Schwefelsaure Süßerde*. — a. *Sechstel*. — Man digerirt eine concentrirte Lösung der einfach-schwefelsauren Süßerde mit frisch-gefällter kohlensaurer Süßerde, filtrirt die entstandene Lösung von Salz b ohne Wasserzusatz, und mischt das Filtrat mit Wasser; hierdurch wird sechstel-saures Salz gefällt, während halb-saures gelöst bleibt. — Weißes Pulver, welches beim Glühen 53,2 Procent Süßerde lässt. BERZELIUS. Ist nach AWDEJEW = $6GO,SO^3 + 3Aq$.

b. *Drittel*. — Bildet sich bei der eben erwähnten Digestion; trocknet zu einer durchsichtigen, gummiartigen, in der Kälte harten,

spröden, bei 100° weichen, zähen Masse ein, welche, stärker erhitzt, sich in eine schwammige, glänzende, nicht mehr in Wasser lösliche Masse verwandelt. BERZELIUS.

c. *Halb.* — Wird neben Salz a erhalten. In Wasser löslich. BERZELIUS.

	Drittel.	BERZELIUS.			Halb.	BERZELIUS.	
3 GO	38,1	48,78	49,6	2 GO	25,4	38,84	39,07
SO ³	40	51,22	50,4	SO ³	40	61,16	60,93
3 GO, SO ³	78,1	100,00	100,0	2 GO, SO ³	65,4	100,00	100,00

d. *Einfach.* — Man löst Süfserde in überschüssiger Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen und dann noch durch Auswaschen mit Weingeist. BERZELIUS. Das erhaltene Krystallmehl, in heissem Wasser gelöst, liefert wasserhaltende, ziemlich große Quadratoktaeder. Fig. 23; an den Seitenecken schwach abgestumpft; e : e¹ ungefähr = 122°. Die Krystalle verwitern über 40°, blähen sich bei stärkerm Erhitzen unter Verlust des Wassers auf, wie Alaun, verlieren beim Glühen sämmtliche Säure, theils unzersetzt, theils als schwefligsaures und Sauerstoffgas, und lassen reine Süfserde, jedoch sehr schwer in Schwefelsäure und fast gar nicht in Salzsäure löslich. AWDEJEW. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung röthet Lackmus und hat in concentrirtem Zustande Syrupdicke, BERZELIUS; beim Abdampfen setzt sie das Salz als Krystallmehl ab, ohne eine gummiartige Masse zu liefern. AWDEJEW.

	Trocken.		BERZELIUS.			Krystallsirt.		AWDEJEW.
GO	12,7	24,1	24,33		GO	12,7	14,32	13,87
SO ³	40	75,9	75,67		SO ³	40	45,09	43,99
					4 HO	36	40,59	42,14
GO, SO ³	52,7	100,0	100,00		+ 4 Aq	88,7	100,00	100,00

Hydrothiocarbon-Kali schlägt die salzsaure Süfserde nicht nieder. BERZELIUS.

Glycium und Selen.

A. *Selen-Glycium.* — Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Selen mit Glycium unter starker Feuerentwicklung [285] als eine geschmolzene, spröde, auf dem Bruche graue und krystallische Masse. Löst sich schwierig, aber ohne Zersetzung in Wasser; die Lösung röthet sich bald durch Abscheidung von Selen. WÖHLER. — Hydroselen-Ammoniak fällt die Süfserdesalze fleischroth. BERZELIUS.

B. *Selenigsaure Süfserde.* — a. *Einfach.* — Weisses, unauflösliches Pulver, in der Glühhitze alle Säure verlierend.

b. *Zweifach.* — Gummiartig, in Wasser löslich. BERZELIUS.

Glycium und Iod.

Iod-Glycium. — Glycium, in Ioddampf erhitzt, entzündet sich und liefert in weissen Nadeln sublimirtes Iodglycium, schmelzbar und sehr flüchtig, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich. WÖHLER.

Glycium und Brom.

Brom-Glycium. — Das Glycium verbrennt im Bromdampf bei schwacher Erhitzung zu Bromglycium, welches sich in langen, weissen,

schmelzbaren, sehr flüchtigen, in Wasser unter starker Erhitzung löslichen Nadeln sublimirt. WÖHLER.

Gewässertes Bromglycium oder Hydrobrom-Süfserde. — Die Lösung der Süfserde in wässrigem Hydrobrom, abgedampft und längere Zeit hingestellt, liefert kleine Krystalle, wie es scheint, Würfel, sehr zerfließlich, beim Erhitzen in Hydrobromgas und Süfserde zerfallend. BERTHEMOT (*Ann. Chém. Phys.* 44, 394).

Süfserde, in Wasser vertheilt und mit überschüssigem Brom behandelt, löst sich in geringer Menge auf, und liefert keine bleichende Flüssigkeit, sondern eine Lösung von bromsaurer und Hydrobrom-Süfserde. BALARD.

Glycium und Chlor.

Chlor-Glycium. — Das Glycium, in Chlorgas schwach erhitzt, verbrennt mit starkem Glanz zu sich sublimirendem krystallischen Chlorglycium. WÖHLER. — Man leitet trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Süfserde und Kohle. H. ROSE (*Pogg.* 9, 39). WÖHLER bringt das Gemenge von Süfserde und Kohle in eine Glasröhre, und diese in eine Porcellanröhre. BUSSY (*J. Chim. méd.* 4, 455) glüht ein Gemenge von Süfserde mit Zucker und Mehl im bedeckten Flegel und setzt die kohlige Masse im glühenden Porcellanrohr dem Chlorgas aus. Da die Süfserde etwas Eisenoxyd zu enthalten pflegt, so ist dem Chlorglycium Chlorelsen beigemischt, wovon es BUSSY durch Destillation in einer Glasröhre befreit. — Das Chlorglycium sublimirt sich im kältern Theil der Röhre in seidenglänzenden Nadeln und Flocken, zum Theil dicht verwebt, oder zu einer dichten Masse zusammengebacken. [286] ROSE, WÖHLER. Es schmilzt bei schwacher Hitze zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei stärkerer Hitze sich wieder in weissen Nadeln sublimirt. ROSE. — Wird durch Kalium bei gelinder Erhitzung unter heftiger Feuerentwicklung zersetzt. WÖHLER, BUSSY.

	Berechnung.		AWDEJEW.	
G	4,7	11,72	13,28 bis	11,74
Cl	35,4	88,28	86,72	„ 88,26
GCl	40,1	100,00	100,00	100,00

Gewässertes Chlorglycium oder salzsaure Süfserde. — Das Chlorglycium löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und Zischen und zerfließt rasch an der Luft. ROSE, WÖHLER, BUSSY. Die Lösung ist fast klar; nur der Theil des Chlorglyciums, der mit der bis zum Erweichungspuncte erhitzten Glasröhre in Berührung war, scheidet beim Auflösen etwas Süfserde in Schuppen ab. AWDEJEW. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von Süfserde in wässriger Salzsäure. Sie gibt beim Abdampfen undeutliche Krystalle. VAUQUELIN. Sie sind = $GCl + 4Aq$. AWDEJEW. Sie verlieren beim Glühen die Salzsäure und lassen Süfserde. BERZELIUS. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und zerfließen nicht [?] an der Luft. VAUQUELIN.

Sättigt man Salzsäure mit Süfserde und dampft die Lösung zur Trockne ab, so bleibt eine gummiartige Masse, welche 49,135 Th. (2 At.) Süfserde auf 50,865 Th. (1 At.) hypoth. trockne Salzsäure hält. — Eine noch basischere Verbindung fällt in weissen Flocken nieder beim Kochen der wässrigen Lösung der eben genannten für sich oder mit Süfserdehydrat, oder beim Versetzen der kalten Lösung mit unzureichendem Ammoniak. BERZELIUS.

Glycium und Fluor.

Fluor-Glycium und flusssaurer Süßerde. — Die Auflösung der Süßerde in wässriger Flusssäure trocknet zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein, welche unter 60° klar bleibt, bei 100° Wasser verliert, milchweiß wird, sich dann wie Alaun aufbläht, und beim Glühen, wenn nicht zuvor alles Wasser ausgetrieben ist, einen Theil der Säure verliert. Löst sich auch nach dem Erhitzen leicht in Wasser. Die Auflösung schmeckt weniger süß, als die der übrigen Süßerdesalze. Mit Alkalien zu Doppelsalzen verbindbar. BERZELIUS. (Pogg. 1, 22).

Glycium und Stickstoff.

A. *Salpetersaurer Süßerde.* — Nicht krystallisirbar, wird beim Abdampfen als dehnbarer Teig oder als weißes Pulver erhalten; schmeckt sehr süß, dann herb. Schmilzt leicht, wird zuerst basisch, und verliert dann alle Säure. [287] Löst sich leicht in Wasser und Weingeist; zerfließt an der Luft. VAUQUELIN.

B. *Kohlensaures Süßerde-Ammoniak.* — Die kohlensaure Süßerde löst sich in großer Menge in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf. Farblose Flüssigkeit, die sowohl durch Erhitzen, als durch Säuren zersetzt wird. VAUQUELIN. — Durch Ammoniak gefälltes Süßerdehydrat löst sich sehr leicht in wässrigem kohlensauren Ammoniak, C. GMELIN, die geglühte Erde selbst in Monaten nur sehr wenig, Gr. SCHAFFGOTSCH. Auch die aus der Lösung in Kali durch Erhitzen desselben gefällte Erde löst sich fast gar nicht in kohlensaurem Ammoniak. C. GMELIN.

Glycium und Kalium.

A. *Süßerde-Kali.* — Das durch Ammoniak aus einem Süßerdesalze gefällte Hydrat, mit kaltem oder kochendem Wasser gewaschen, löst sich leicht in wässrigem Kali; eben so das durch weniger Kali gefällte Hydrat bei Zusatz von mehr Kali, C. GMELIN; dessgl. die kohlensaure Süßerde, welche aus der Auflösung in kohlensaurem Kali, C. GMELIN, oder in kohlensaurem Ammoniak, Gr. SCHAFFGOTSCH, durch Sieden gefällt wurde. Die aus der Auflösung in Kali durch Sieden gefällte Erde löst sich auch nach dem Auswaschen nicht mehr in kaltem Kali, außer, wenn sie zuvor in Säuren gelöst und daraus durch Ammoniak gefällt wird. C. GMELIN. Die aus der Lösung in Kali durch Kochen gefällte Erde ist nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser leicht in kaltem Kali löslich. Gr. SCHAFFGOTSCH.

Die Auflösung der Süßerde in concentrirter Kalilauge bleibt beim Kochen klar; die in verdünnter setzt hierbei einen Theil der Süßerde ab, und bei noch größerer Verdünnung noch unter dem Siedpunkt sämmtliche. C. GMELIN. Hat sich eine Lösung in concentrirter Kalilauge bei fortgesetztem Kochen getrübt, so bewirkt Wasserzusatz einen Niederschlag; bei größerer Verdünnung ist die Fällung beim Kochen fast vollständig; bei sehr großer muss man lange kochen, bis Fällung erfolgt. Die durch Kochen gefällte Erde löst sich beim Erkalten der Flüssigkeit nur höchst wenig wieder auf; sind aber nur wenige Flocken

gefällt, so lösen sie sich bei jedesmaligem Erkalten und erscheinen wieder bei jedesmaligem Kochen. Graf SCHAFFGOTSCH. — Säuren und Ammoniaksalze schlagen die Süfserde nieder, erstere, im Ueberschuss hinzugefügt, lösen sie wieder auf.

B. *Kohlensaures Süfserde-Kali*. — Kohlensaure Süfserde wird von wässrigem kohlensauren Kali aufgelöst. Die durch Kochen der Lösung in Kali gefällte, C. GMELIN, und die geglühte Süfserde, SCHAFFGOTSCH, lösen sich nicht. — Die durch Uebersättigung [288] der salzsauren Süfserde mit kohlensaurem Kali erhaltene Lösung scheidet beim Kochen um so weniger Süfserde aus, je concentrirter sie ist, aber auch bei starker Verdünnung nicht alle. Der Niederschlag, völlig gewaschen, was schwierig erfolgt, weil er das Papier verschleimt, ist reines Süfserdehydrat, frei von Kali und Kohlensäure, aber völlig in kalter Kalilauge löslich, also von dem aus der Lösung in Aetzkali durch Kochen gefällten Hydrat verschieden. C. GMELIN. Die Auflösung lässt bei mäfsigem Zusatz von Säuren die kohlensaure Süfserde fallen.

C. *Schwefelsaures Süfserde-Kali*. — Man dampft die wässrige Lösung von 14 Th. (1 At.) schwefelsaurem Kali und 15 Th. (etwas mehr als 1 At.) krystallisirter einfach-schwefelsaurer Süfserde gelinde ab, wobei sich das Doppelsalz als Krystallrinde absetzt. Die überschüssige schwefelsaure Süfserde wird mit kaltem Wasser abgespült. Man darf nicht so weit abdampfen, dass sich die Flüssigkeit trübt, sonst zersetzt sich das Doppelsalz, und beim Erkalten erstarrt Alles zu einem leicht löslichen Gemenge der 2 einfachen Salze. — Löst sich sehr langsam, aber reichlich in Wasser. Wird durch Rothglühen nur theilweise zersetzt, so dass Wasser das schwefelsaure Kali nebst etwas schwefelsaurer Süfserde löst, während Süfserde bleibt. AWDEJEW.

	Krystallisirt.		AWDEJEW.
KO	47,2	29,89	30,10
GO	12,7	8,05	8,08
2SO ³	80	50,66	49,75
2HO	18	11,40	12,07
KO, SO ³ + GO, SO ³ + 2Aq		157,9	100,00
		100,00	100,00

D. *Fluor-Glycium-Kalium und flusssaures Süfserde-Kali*. —

1. Beim Vermischen der salzsauren Süfserde mit überschüssigem flusssauren Kali fällt eine Gallerte nieder, welche, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten kleine schuppige Krystalle liefert. BERZELIUS. — 2. Die Lösung der Süfserde in wässriger Flusssäure, mit der Lösung von Fluorkalium gemischt, liefert beim Abdampfen dieselben Schuppen, durch Umkrystallisiren zu reinigen. AWDEJEW. — Die Krystalle sind wasserfrei, verknistern beim Erhitzen, und lösen sich schwer in Wasser, AWDEJEW; viel reichlicher in heissem, als in kaltem. BERZELIUS. — GAY-LUSSAC und THENARD hatten dieses Salz für flusssaure Süfserde angesehen.

	Krystallisirt.		AWDEJEW.
K	39,2	48,22	47,49
G	4,7	5,78	5,75
2F	37,4	46,00	
KF, GF		81,3	100,00

Glycium und Natrum.

A. *Süfserde-Natron*. — Das Süfserdehydrat löst sich in Natronlauge.

[289] B. *Kohlensaures Süßerde-Natron*. — Kohlensaure Süßerde löst sich in wässrigem kohlensauren Natron. — 100 Th. geglühte Süßerde, mit überschüssigem trocknen kohlensauren Natron $1\frac{1}{2}$ Stunden geglüht, treiben nur 8,73 bis 9,53 Th. Kohlensäure aus; bei Wasserzusatz bleiben $\frac{7}{9}$ der Erde ungelöst; der gelöste Theil wird durch die Kohlensäure der Luft allmählig gefällt. Gr. SCHAFFGOTSCH. — Vor dem Löthrohr verhält sich die Süßerde gegen kohlensaures Natron, Borax und phosphorsaures Natron-Ammoniak wie die Yttererde. BERZELIUS.

Glycium und Lithium.

In wässrigem kohlensauren Lithon löst sich die Süßerde nur in sehr geringer Menge auf. C. G. GMELIN.

Fernere Verbindung des Glyciums.

Mit Eisen.

ZWÖLFTES CAPITEL.

A L U M I U M.

MARGGRAF. Dessen *Schriften* 1, 199, 212 u. 226.

BERGMAN de confectione aluminis. *Opusc.* 1, 279.

SCHKELE de silice, argilla et alumine. *Opusc.* 2, 67; auch *Crell N. Entd.* 3, 174.

THEOD. V. SAUSSURE. Alaunerde. *J. Phys.* 52, 290; auch *Scher. J.* 7, 444.

CLEMENT u. DESORMES und THENARD u. ROARD. Alaun. *Ann. Chim.* 57, 327 u. 59, 58; auch *N. Gehl.* 2, 364.

WÖHLER. Alumium und Chloralumium. *Pogg.* 11, 146.

LIEBIG. Alumium und Alaunerde. *Ann. Pharm.* 17, 43.

Aluminium, Aluminium.

Geschichte. Der vielleicht schon den Alten bekannt gewesene Alaun (wenn sie nicht unter Alaun einen Vitriol verstanden), welcher bis ins 15. Jahrhundert aus dem Orient zu uns kam, wurde schon von den Alchemisten als eine Verbindung der Schwefelsäure mit einer Erde erkannt, welche STAHL u. A. für Kalkerde hielten, von welcher GEOFFROY 1728 die Gegenwart im Thone nachwies, und von welcher MARGGRAF 1754 die Eigenthümlichkeit darthat. OKASKEDT (FERUSSAC *Bull. d. Sc. mathem. etc.* 1826, 275) lehrte die Bereitung des Chloraluminums, aus welchem es WÖHLER gelang, das Alumium abzuschcheiden.

Vorkommen. Nach dem Silicium das verbreitetste leichte Metall; findet sich als reine Alaunerde, als Alaunerdehydrat, als schwefelsaure und phosphorsaure (zum Theil mit andern schwefel- und phosphor-sauren Salzen vereinigt), als kieselsaure (für sich und in Verbindung mit andern [290] kieselsauren Salzen sehr viele Steinarten bildend), und als honigsteinsäure Alaunerde; oder mit Süßerde, Bittererde, Zinkoxyd, Bleioxyd und Eisenoxydul verbunden; außerdem als Fluor-Alumium-Natrium. In sehr geringer Menge in Pflanzenkörpern, nicht in thierischen.

Darstellung. Man bringt auf den Boden eines Porcellantiegels höchstens 10 erbsengroße Kugeln Kalium, frei von Steinöl und kohlgiger Materie, darüber ein gleiches Volum Chloralumium, bindet den Deckel mit Draht fest, und erhitzt über der Weingeistlampe zuerst gelinde,

dann, nach eingetretener Feuerentwicklung, stärker. Kohlehaltendes Kalium liefert mit Kohle verunreinigtes Aluminium; das Kalium darf nicht vorwalten, weil es bei der nachherigen Behandlung mit Wasser Kali bildet, welches die Oxydation des Aluminiums durch das Wasser veranlasst; bei zu viel Chloraluminium verflüchtigt sich ein Theil desselben während der Feuerentwicklung. — Man wirft den erkalteten Tiegel, der eine schwarzgraue, fast völlig geschmolzene Masse hält, in ein großes, ganz mit kaltem Wasser gefülltes Glas, damit keine Erhitzung eintrete, wobei sich das Chloraluminium und übrige Chloraluminium unter schwacher Entwicklung eines übelriechenden Wasserstoffgases löst, decanthirt vom grauen pulverigen Aluminium, wäscht dieses auf dem Filter mit kaltem Wasser und trocknet.

WÖHLER. — Durch die heftige Feuerentwicklung, welche bei dieser Weise eintritt, wird sehr viel Chloraluminium vor seiner Zersetzung theils verflüchtigt, theils herausgeschleudert, besonders bei Anwendung eines Pladintiegels. LIEBIG. — 2. Man biegt eine 3 bis 4 Linien weite, sehr dünne Glasröhre 1 Zoll weit vom verschlossenen Ende ein wenig, füllt diesen Theil mit Chloraluminium, schiebt 2 bis 3 erbsengroße Kaliumkugeln mittelst eines Glasstabes in den horizontalen Theil der Röhre bis nahe zur Biegung, erhitzt das Chloraluminium gelinde, so dass sein Dampf langsam über das Kalium streicht, welches unter Aufnahme des Chlors erglüht. Man schiebt wiederholt frische Kaliumkugeln ein, und fährt fort, bis alles Chloraluminium verschwunden ist. Man zerschlägt die Röhre, wirft die Stücke in viel kaltes Wasser, und wäscht das Aluminium erst mit kaltem Wasser, dann mit starkem Weingeist. Man kann auch gleich anfangs alles nöthige Kalium einschieben; es entzündet sich eine Kugel nach der andern. Eine dicke Glasröhre springt durch die Feuerentwicklung. Weil das feuchte Aluminium an der Luft bald seinen Metallglanz verliert, so ist zuletzt das Waschen mit Weingeist vorzuziehen. LIEBIG. — Indem H. DAVY (*Gilb.* 37, 186) über weifsglühende Alaunerde Kaliumdämpfe leitete, erhielt er kleine graue metallglänzende Theilchen, durch Alaunerde-Kali vertheilt.

Eigenschaften. Graues Pulver, dem gepulverten Platin ähnlich, mit einzelnen zinnweißen Flittern. Das Pulver wird unter dem Polirstahl ebenfalls zinnweiß, und lässt sich im Achatmörser zu größeren metallglänzenden Flittern zusammendrücken, viel weißer, als Yttrium, und wie es scheint, etwas ductil. Schmilzt nicht bei abgehaltener Luft, einem Gebläsefeuer ausgesetzt, in welchem Gusseisen schmilzt, wird aber dadurch dunkler und minder leicht oxydirbar. Leitet [291] im pulverigen Zustande, als Zwischenglied zwischen einem hydroelektrischen Paare, nicht die Elektrizität. WÖHLER. Leitet nach dem Zusammenschmelzen die Elektrizität. TOD THOMSON (*Phil. Mag.* J. 7, 441).

Verbindungen des Aluminiums.

Aluminium und Sauerstoff.

Alaunerde. Al_2O_3 .

Aluminoxid, Thonerde, Alumine. — Findet sich in der Natur fast rein als Sapphir, Rubin und Korund.

Bildung. Das Aluminium verändert sich nicht in trockner Luft; darin bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Feuer zu weißer, ziemlich harter Alaunerde; in Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit einem Glanze, den das Auge kaum ertragen kann, und mit einer solchen

Wärmeentwicklung, dass die sich bildende Alaunerde theilweise schmilzt. — Das Alumium bleibt in kaltem und lauem Wasser blank, entwickelt nahe bei dessen Siedpunct sehr langsam Wasserstoffgas, was dann auch nach dem Erkalten noch einige Zeit fortdauert. In Kalilauge, auch in sehr verdünnter, löst es sich sehr leicht unter Wasserstoffgasentwicklung; auch in wässrigem Ammoniak, welches hierbei ungewöhnlich viel Alaunerde löst; dessgl. in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Von kalter concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, aber in erhitztem Vitriolöl löst es sich rasch unter Entwicklung von schwefliger Säure. WÖHLER.

Darstellung. 1. BERZELIUS fällt eisenfreie Alaunauflösung in der Hitze durch überschüssiges kohlen-saures Kali oder Natron, und digerirt den Niederschlag einige Zeit damit, um alle anfangs niedergefallene basisch-schwefelsaure Alaunerde zu zersetzen, löst den wohl ausgewaschenen Niederschlag, dem kohlen-saures Alkali anhängt, in Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit, wofern sie nicht klar ist, schlägt durch Ammoniak das Alaunerdehydrat nieder und glüht dasselbe. — 2. BUCHOLZ (*Beiträge* 1, 74) fällt die Alaunlösung durch überschüssiges kohlen-saures Natron, löst den ausgewaschenen Niederschlag in heisser verdünnter Salpetersäure, schlägt hieraus durch kohlen-saures Natron das Alaunerdehydrat nieder, und glüht es nach vollständigem Auswaschen. — Beim Fällen des Alauns mit Ammoniak erhält man basisch-schwefelsaure Alaunerde. — 3. LIEBIG fällt die Lösung des eisenfreien Alauns durch etwas überschüssigen salzsauren Baryt, dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand und zieht durch Salzsäure-haltendes Wasser das Chlorbaryum und Chlorkalium aus. — 4. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 5, 101) [292] glüht Ammoniak-Alaun. Derselbe muss jedoch ganz frei von Kall-Alaun sein.

Eigenschaften. Der Sapphir, Rubin und Korund erscheint in Krystallen des 3 u. 3gliedrigen Systems. Grundform: spitziges Rhomboeder. *Fig.* 151; außerdem *Fig.* 131, 132, 135, 137, 153 u. a. Gestalten. $r^3 : r^5 = 86^\circ 35'$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 93^\circ 22'$; $p : r$ oder $r^1 = 122^\circ 50'$. HAUY. Spec. Gew. des Rubins 3,531 BRISSON, des Sapphirs 3,562 MUSCHENBROEK, des Korunds 3,944 MOHS, 4,009 BREITHAUPT. Nach dem Diamant der härteste Körper. — Die künstlich dargestellte Alaunerde erscheint weifs, und nach schwachem Glühen sehr locker und zart anzufühlen, BUCHOLZ, LIEBIG, nach heftigem als eine zusammengebackene, am Stahl Funken gebende, beinahe der englischen Feile widerstehende Masse; ihr spec. Gewicht beträgt nach heftigem Glühen 4,152 bei 4° im luftleeren Raume, ROYER u. DUMAS. — Die künstliche und natürliche Alaunerde schmilzt in heftiger Hitze, leichter als Kieselerde, zu einem wasserhellen Glase. — MORVEAU erhielt aus künstlicher Erde in einer mit Sauerstoffgas angefachten Flamme einen weissen Schmelz; H. DAVY schmelzte sie im Kreise einer sehr starken Volta'schen Säule; STROMYER im Marce'schen Gebläse; CLARKE schmelzte im Knallgasgebläse den Rubin (welcher zu einer weissen undurchsichtigen Kugel erstarrte), den Korund und die künstliche Erde, welche ein gelbliches durchsichtiges Glas lieferte; GAUDIN schmolz künstliche Alaunerde, welche nach 4) dargestellt war, im Knallgasgebläse zu einer wasserhellen haselnussgrossen Kugel, mit einer Höhlung, die krystallisirten Korund enthielt. Die nach dem Verbrennen des Alumiums in Sauerstoffgas bleibende geschmolzene Alaunerde ist gelblich und schneidet in Glas. WÖHLER.

Künstlicher Rubin. Zuerst von GAUDIN (*Ann. Pharm.* 23, 234; *J. pr. Chem.*

12, 448) dargestellt. Man breitet gut ausgesüßtes frisches Alaunerdehydrat 1 Messerrücken dick auf einem Uhrglase aus, befeuchtet es mit 1 bis 2 Tropfen einer mäßig concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, knetet die Masse durcheinander, trocknet sie langsam auf dem Stubenofen, füllt die hierbei entstehenden Risse immer wieder mit Alaunerdehydrat aus, fasst nach völligem Austrocknen ein 1 Zoll langes Stück in die Zange, und lässt auf dessen Rand das Knallgasgebläse wirken. In einigen Minuten entstehen durchsichtige Kugeln von der Farbe des Rubins, Quarz und Topas ritzend. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 29, 85). GAUDIN wendet die durch Glühen des Ammoniakalauns erhaltene Alaunerde mit wenig Chromoxyd an; der künstliche Rubin hat nach ihm die Farbe, Härte und Spaltbarkeit des natürlichen. vgl. ELSNER (*J. pr. Chem.* 17, 175).

Die Alaunerde ist geruch- und geschmack-los. Ihr Pulver, mit verdünntem salpetersauren Kobaltoxyd befeuchtet und heftig gegläht, färbt sich lebhaft blau.

Berechnung.

Al ₂ O ₃	27,4	53,31	53,3	56
H ₂ O	24	46,69	46,7	44
Al ₂ O ₃ ,H ₂ O	51,4	100,00	100,0	100
Al ₂ O ₃	342,34	300	642,34	BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Kalium in der Weißglühhitze. Durch Kohle bei Gegenwart von Eisen. — Nicht durch galvanische [293] Elektricität unter Vermittlung des Quecksilbers, H. DAVY; nicht durch Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze, H. ROSK.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Alaunerdehydrat.* — *α. Einfach-gewässerte Alaunerde.* — Findet sich als *Diaspor.* — Der Diaspor erscheint als eine durchscheinende krystallisch-körnige Masse, von 3,43 spec. Gew. [Selten in Krystallen des 2 u. 2gliedrigen Systems. L.] Er zerknistert heftig, in einer Glasröhre erhitzt, und zerfällt zu kleinen, weissen, glänzenden Schuppen, die bei stärkerer Hitze Wasser entwickeln. BERZELIUS. Er verliert sein Wasser erst bei 360° vollständig, und daher noch nicht beim Kochen mit Vitriolöl. DUFRÉNOY. Er löst sich nicht in kochender Salzsäure, welche bloß beigemengtes Eisenoxyd entzieht, HESS (*Pogg.* 18, 255), DUFRÉNOY (*J. pr. Chem.* 11, 129). vergl. CHILDREN (*Ann. Phil.* 4, 146).

	Diaspor.		Hess.
Al ₂ O ₃	51,4	85,1	85,52
H ₂ O	9	14,9	14,48
Al ₂ O ₃ ,H ₂ O	60,4	100,0	100,00

β. Zweifach-gewässerte Alaunerde? — BERTHIER (*Schw.* 34, 454) fand in einem natürlichen Hydrat von Beaux, und BUCHOLZ fand in dem aus der salpetersauren Alaunerde durch kohlen-saures Natron gefällten Hydrat 72 Proc. Erde und 28 Wasser.

γ. Dreifach-gewässerte Alaunerde. — [Findet sich als *Hydrargillit.* HERMANN (*J. pr. Chem.* 40, 2). L.] — 1. Man fällt salz- oder salpetersaure Alaunerde durch überschüssiges Ammoniak, wäscht den gallertartigen Niederschlag gut aus und trocknet. — Bei der Anwendung von schwefelsaurer Alaunerde oder Alaun fällt Schwefelsäure-haltendes Hydrat nieder. BERZELIUS. — SAUSSURE unterscheidet ein schwammiges und ein gallertartiges Hydrat. Ersteres wird nach ihm aus concentrirten Alaunerdelösungen durch ätzendes oder kohlen-saures Ammoniak gefällt, und trocknet nach dem Auswaschen zu einer undurchsichtigen erdigen Masse aus. Letzteres fällt bei Anwendung verdünnter Lösungen nieder und stellt nach dem Trocknen eine durchscheinende, gelbliche, spröde Masse von glattem muschligen Bruche dar, welches nicht an der Zunge hängt, nicht im Wasser zergeht, und zwar, gleich dem schwammigen, 59 Proc. Wasser enthält, hiervon jedoch in der Rothglüh-

hitze nur 43, in der Weißglühhitze 49,25 Proc. verliert. — Nach **BERZELIUS** Vermuthung enthält dies gallertartige Hydrat noch etwas von der Säure, aus der die Erde gefällt war, und ist also ein basisches Salz. — Dagegen fand **LIEBIG** Folgendes: Fällt man eine concentrirte Alaunlösung durch Ammoniak, so ist der gallertartige Niederschlag zwar undurchsichtig, wird aber nach wochenlangem Auswaschen, wobei er fortwährend Schwefelsäure an das Wasser abgibt, immer durchsichtiger. Der aus einer verdünnten Alaunlösung erhaltene Niederschlag ist von Anfang an durchsichtig, und gibt, nach dem Auswaschen gegläut, hornartige, harte Alaunerde; und eben so verhält sich das aus salzsaurer Alaunerde durch Ammoniak gefällte Hydrat. — 2. Wässriges Kali, mit Alaunerdehydrat gesättigt, setzt, in Flaschen aufbewahrt oder der Luft dargeboten, ein schwerlösliches Hydrat ab, nach dem Auswaschen ganz frei von Kali. v. **BONSDORFF**.

[Der Hydrargillit findet sich in regelmäsig sechsseitigen Säulen; ist in heißer Schwefel- oder Salz-Säure schwer auflöslich. L.] — Das nach 1) erhaltene Hydrat ist bald eine weiße, undurchsichtige, [294] zarte, zerreibliche, bald eine durchscheinende, zusammenhängende Masse, stark an der Zunge hängend, mit Wasser zu einem zähen Teige zergehend. Zeigt bloß bei Verunreinigung mit Eisenoxyd beim Anhauchen Thongeruch. Es verliert in der Glühhitze sein Wasser unter bedeutender Verringerung des Volums. Es löst sich leicht in Säuren. — Das nach 2) dargestellte Hydrat besteht aus kleinen Krystallkörnern, zu einer zusammenhängenden Rinde, oder warzenförmig oder knottig vereinigt. Es verliert in der Glühhitze sein Wasser. Es löst sich fast gar nicht in kalter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, äußerst langsam in kochender Salzsäure, etwas schneller in erhitzter Schwefelsäure. v. **BONSDORFF** (*Pogg.* 27, 275).

[**HERMANN. BERZELIUS. BONSDORFF.**

	Berechnung.		Hydrargillit. künstl. 1) künstl. 2)			
Al^2O^3	51,4	65,56	65,6	65	65,35	
3 HO	27	34,44	34,4	35	34,65	
$\text{Al}^2\text{O}^3,3\text{HO}$	78,4	100,00	100,0 L.]	100	100,00	

b. Mit Säuren zu *Alaunerdesalzen*. Die Alaunerde zeigt gegen die Säuren geringere Affinität, als die bis jetzt betrachteten Erden. Der Saphir, Rubin und Korund ist in Säuren unlöslich. vgl. (I, 35). Die künstlich erhaltene gegläute Alaunerde löst sich sehr schwierig. Ihr feines Pulver löst sich langsam beim Erhitzen mit einem Gemische von gleichviel Vitriolöl und Wasser bis zum Verdampfen eines Theils der Säure, **BERZELIUS**; auch löst es sich langsam in kochender Salzsäure, die auf den gepulverten Saphir nicht einwirkt, **H. ROSE** (*Pogg.* 52, 595). Durch starkes Glühen mit einem Ueberschuss eines fixen Alkali's wird selbst der Saphir leicht in Säuren löslich. Das gewöhnliche Hydrat löst sich ziemlich leicht. — Die Alaunerdesalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; meistens in Wasser auflöslich und häufig krystallisirbar. — Die normalen Alaunerdesalze halten auf 1 At. Erde, weil diese 3 At. Sauerstoff hält, 3 At. Säure. — Die löslichen zeigen einen sauren, sehr zusammenziehenden und schwach süßlichen Geschmack, und röthen Lackmus stark. — Durch Glühhitze werden sie, wenn die Säure nicht fix ist, unter Verflüchtigung oder Zersetzung der Säure und Rücklassung der Alaunerde zerstört. Mit verdünntem salpetersauren Kobaltoxyd befeuchtet und gegläut, geben sie einen schön blauen Rückstand. Aus den aufgelösten Alaunerdesalzen schlagen alle Alkalien und alle bis jetzt

betrachtete Erden, weiße gallertartige Flocken von Alaunerdehydrat nieder; ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst den Niederschlag wieder auf, durch Zusatz von Salmiak wieder fällbar; stark überschüssiges Ammoniak löst nur eine sehr geringe Menge; Salmiak löst nichts. Auch einfach- oder zweifach-kohlensaures [295] oder hydrothionsaures Ammoniak, Kali oder Natron und, nach Fuchs, auch kohlensaurer Kalk fallen Alaunerdehydrat, unter Freiwerden der Kohlensäure oder Hydrothionsäure; ein Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons löst nur sehr wenig auf, am meisten, wenn sie sehr concentrirt sind. — Phosphorsaures Natron fällt aus den normalen Alaunerdesalzen phosphorsaure Alaunerde in durchscheinenden weißen Flocken, in Säuren oder Kali löslich. Concentrirte Auflösungen von Alaunerdesalzen liefern beim Vermischen mit Schwefelsäure und Kali oder Ammoniak, so dass die Säure vorwaltet, in einigen Minuten Alaunkrystalle. — Einfach-scheelsaures Natron fällt die Salze vollständig. *ANTHOX.* — Mit schwefelsaurem und essigsäurem oder ameisensaurem Kali zugleich gemischt, trüben sie sich beim Erwärmen durch Bildung eines basischen Doppelsalzes, auch bei Gegenwart freier Essigsäure. *LIEBIG.* — Einfach-Cyaneisenkalium schlägt langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen ein weißes, sich bald grünendes und bläues, Gemenge von blausaurem Eisenoxydul und von Alaunerdehydrat nieder, wobei Blausäure frei wird. *ITTNER.* Bernsteinsäure Alkalien fallen die Alaunerdesalze bei nicht zu großer Verdünnung; Galläpfeltinctur fällt aus ihnen gelbliche Flocken. — Die Alaunerdesalze werden nicht gefällt durch Hydrothion, Kieselsäure, Keesäure, klee-saure Alkalien und weinsäure Alkalien.

c. Mit sämmtlichen Alkalien und mit den meisten der übrigen Erden zu mannigfaltigen, zum Theil im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen, in welchen die Alaunerde die Stelle einer schwachen Säure vertritt, und welche *Aluminate* genannt werden.

Alumium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Alaunerde. — Kohlensaure Alkalien schlagen aus einem Alaunerdesalz nicht kohlensaure Alaunerde, sondern eine Verbindung der Alaunerde mit wenig kohlensaurem Alkali nieder. Das Hydrat ist jedoch in wässriger Kohlensäure in geringer Menge auflöslich, und fällt beim Erwärmen oder Aussetzen an die Luft daraus wieder als kohlensäurefreies Hydrat nieder. *TH. SAUSSURE.* — [Nach *MUSPRATT* ist der Niederschlag, den kohlensaures Ammoniak in Alaunlösungen hervorbringt, wirklich kohlensaure Alaunerde.

	Berechnung.	MUSPRATT.
3 Al ² O ³	153	44,86
2 CO ²	44	12,91
16 HO	144	42,23
3 Al ² O ³ , 2 CO ² , 16 HO	341	100,00

(*Qu. J. of Chem. Soc.* 2, 216.) W.]

Alumium und Boron.

Boraxsaure Alaunerde. — a. *Sechsfach.* — Durch Fällen der Alaunauflösung mittelst Boraxes. — Weiße, perlgänzende, zart anzuühlende Schuppen, *BEUDANT*; sehr wenig in Wasser löslich.

b. *Saurere*. — Im Feuer zu einem Glase schmelzend, von herbem Geschmacke.

[296]

Alumium und Phosphor.

A. *Phosphor-Alumium*. — Alumium, in Phosphordampf zum Glühen erhitzt, verbindet sich damit unter ziemlich lebhafter Feuerentwicklung zu einem schwarzgrauen Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz mit dunkelgrauer Farbe annimmt, nach Phosphorwasserstoffgas riecht, und dieses im schwerentzündlichen Zustande unter kaltem Wasser langsam, unter warmem schneller entwickelt. WÖHLER.

B. *Unterphosphorigsaure Alaunerde*. — Wässrige unterphosphorige Säure, in der Kälte mit Alaunerdehydrat gesättigt und nach dem Filtriren im Vacuum verdunstet, lässt einen dicken Schleim, welcher an trockner kalter Luft zu einer glänzenden, spröden, gummiähnlichen, nicht zerfließlichen Masse von muschligem Bruch austrocknet. Diese gibt beim Erhitzen in einer Retorte zuerst leicht-, dann schwer-entzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt einen röthlichen Rückstand. H. ROSE (Pogg. 12, 86).

C. *Phosphorigsaure Alaunerde*. — Man fällt die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Dreifach-Chlorphosphors in Wasser durch Alaunlösung. So lange letztere Lösung unzureichend ist, verschwindet der Niederschlag beim Schütteln wieder; auch gibt die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen noch einen starken. — Weißes Pulver, welches, in einer Retorte geglüht, Wasserstoffgas mit Phosphordampf entwickelt und einen weißen Rückstand lässt. H. ROSE (Pogg. 9, 39).

D. *Gewöhnlich phosphorsaure Alaunerde*. — a. *Halb*. — Hierher scheint der *Türkis* oder *Kalaït* zu gehören, welcher nach JOHNS Analyse als $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 + 5\text{Aq}$ zu betrachten ist, durch Kupferoxyd gefärbt.

b. *Zweidrittel*. — Findet sich als *Wawellit*, *Lasionit* oder *Striegisan* in geraden rhombischen Säulen von 2,33 spec. Gewicht. — Wird als ein weißer, dem Hydrat ähnlicher, jedoch minder durchscheinender Niederschlag erhalten beim Vermischen der wässrigen sauren phosphorsauren Alaunerde mit überschüssigem Ammoniak oder eines Alaunerdesalzes mit Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron und dann mit Ammoniak oder essigsäurem Ammoniak. Das Salz färbt die Löthrohrflamme bläulichgrün. FUCHS (Schw. 24, 121).

	Wawellit.		FUCHS. BERZELIUS.	
3 Al^2O^3	154,2	38,07	37,2	35,35
2 cPO^5	142,8	35,26	35,1	33,40
12 HO	108	26,67	28,0	26,80
Flusssäure, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyd				3,81
	405	100,00	100,3	99,36

[Nach RAMMELSBURG (Pogg. 64, 408) ist der gallertartige Niederschlag, welchen man erhält wenn eine Lösung von einfach phosphorsaurer Alaunerde in Salzsäure mit Ammoniak übersättigt wird, dreiviertelphosphorsaure Alaunerde von der Zusammensetzung $4\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5 + 18\text{Aq}$. Bei 100° werden 3 Atome Wasser ausgetrieben. W.]

Nach BERZELIUS (Ann. Chim. Phys. 12, 16; Jahresbericht 15, 197) kommt Fluor-Alumium wesentlich im Wawellit vor, und er betrachtet ihn als $3(4\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5 + 18\text{Aq}) + \text{Al}^2\text{F}^3$. FUCHS fand kein Fluor und ERDMANN (Schw. 69, 154) nur Spuren.

[297] Kohlensaures Kali entzieht dem Salze bei längerer Digestion sämtliche Phosphorsäure und löst auch etwas Alaunerde auf, die sich jedoch durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas fällen lässt. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 96, 213; *Ann. Chim. Phys.* 21, 138). Das Salz tritt an wässriges Ammoniak nur wenig Phosphorsäure ab. Es löst sich leicht in wässrigem Kali; Salmiak schlägt hieraus das unveränderte Salz nieder; Kalkwasser oder salzsaurer Kalk sämtliche Phosphorsäure in Gestalt von phosphorsaurem Kalk, während die Alaunerde gelöst bleibt, oder sich wenigstens vom Niederschlage durch Behandeln mit Kali entziehen lässt, und Kieselfeuchtigkeit fällt daraus kieselbares Alaunerde-Kali als Gallerte, während alle Phosphorsäure in der Flüssigkeit bleibt. FUCHS. Die Lösung des Salzes in Salzsäure, mit Weinsäure, dann mit Ammoniak versetzt, lässt bei Zusatz von salzsaurer Bittererde alle Phosphorsäure als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak fallen, während alle Alaunerde gelöst bleibt. OTTO. — Es löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger Salz- oder Salpeter-Säure; aus letzterer Auflösung, wenn sie neutralisirt ist, fällt essigsäures Bleioxyd einen Theil der Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd. FUCHS (*Schw.* 24, 122). Auch fällt salpetersaures Silberoxyd bei behutsamem Zusatz von Ammoniak gelbes drittel-phosphorsaures Silberoxyd. H. ROSE.

[c. *Einfach.* — Findet sich als Gibbsit. — Man vermischt eine Alaunlösung mit gewöhnlichem phosphorsaueren Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht. — Gallertartiger Niederschlag, der an der Luft zu einem lockeren weissen Pulver eintrocknet. Enthält, je nachdem er lufttrocken oder über Schwefelsäure getrocknet ist, zwischen 6 und 9 Atome Wasser. RAMMELSBURG (*Pogg.* 64, 407).

Der Gibbsit ist stalaktitisch, durchscheinend, von fasrigem Gefüge und löst sich leicht in Säuren.

			Gibbsit.	
			Berechnung.	HERMANN.
Al_2O_3	1	51,4	26,38	26,13
PO_5	1	71,4	36,65	37,62
H ₂ O	8	72	36,97	35,72
			194,8	100,00
			100,00	100,00

HERMANN (*J. pr. Chem.* 40, 32). L.]

d. *Anderthalb?* — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron gibt mit Alaunlösung einen gallertartigen Niederschlag, der zu einem weissen, geschmacklosen Pulver austrocknet, nicht in Wasser und Salmiaklösung, dagegen in Säuren (auch Essigsäure, WITTSTEIN) und wässrigem Kali löslich, im Feuer einen weissen Schmelz liefernd.

e. *Saures.* — Durch Auflösen von a, b oder c in Phosphorsäure. — Beim Abdampfen gummiartig, schmilzt zu einem durchsichtigen Glase, zerfließt an der Luft. FOURCROY.

[E. *Pyrophosphorsaure Alaunerde.* — Durch Fällen einer Lösung von Chloraluminium mit pyrophosphorsauere Natron. $2Al_2Cl_3 + 3(2NaO, 6PO_5) = 2(Al_2O_3), 36PO_5 + 6NaCl$. — Amorpher, weisser Niederschlag, dem gewöhnlichen Alaunerdehydrat ähnlich, in Mineralsäuren und einer Lösung von pyrophosphorsauere Natron löslich (wodurch er sich von gewöhnlicher zweidrittel-phosphorsaurer Alaunerde unterscheidet. WITTSTEIN, (*Repert.* 63, 224.) Aus der Lösung in schwefliger Säure wird das Salz beim

Kochen in amorphem Zustand gefällt. Löslich in Ammoniak und Kali. — Wird das Salz in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak gefällt, so löst es sich nicht im Ueberschuss auf, ein Theil der Phosphorsäure bleibt aber in Lösung. — Das gewässerte Salz enthält 10 At. Wasser.

	Berechnung.		SCHWARZENBERG.
$2\text{Al}^2\text{O}^3$	102,8	32,43	32,52
3PO^5	214,2	67,57	67,43
$2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5$	317,0	100,00	100,00

SCHWARZENBERG. (*Ann. Pharm.* 65, 2.)

F. *Metaphosphorsaure Alaunerde*. — Man löst Alaunerdehydrat in einem Ueberschuss von wässriger Phosphorsäure, verdunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 316° . — Weisses, wasserfreies Salz, unlöslich in Wasser und starken Säuren.

	Berechnung.		MADDRELL.
Al^2O^3	51,4	19,352	19,392
3PO^5	214,2	80,648	80,607
$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5$	265,6	100,000	99,999

MADDRELL. (*Mem. Chim. Soc.* 3, 273.) W.]

Alumium und Schwefel.

A. *Schwefel-Alumium*. — Der Schwefel lässt sich über Alumium abdestilliren, ohne sich damit zu vereinigen; wirft man ihn aber auf glühendes Alumium, so wird er unter lebhaftem Erglühen aufgenommen. — Schwarze, halb metallglänzende, zusammengesinterte Masse, welche unter dem Polirstahl eisenschwarz wird, stechend und nach Hydrothion schmeckt, an der Luft unter Entwicklung von Hydrothion allmählig aufschwillt und zu einem grauweißen Pulver zerfällt, und sich unter Wasser rasch in Hydrothiongas und graugefärbte Alaunerde zer setzt. WÖHLER.

[298] B. *Schwefligsaure Alaunerde*. — a. *Einfach*. — Man sättigt in der Kälte wässrige schweflige Säure mit Alaunerdehydrat und erhitzt das wasserhelle Filtrat auf 74° , wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure das Salz niederfällt. GOUGGINSBERG (*Ann. Pharm.* 45, 132). — Weisses Pulver, von erdigem schwefligen Geschmack. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Entwickelt schon bei 100° schweflige Säure; lässt nach kürzerem Glühen Schwefelsäure-haltende Alaunerde, FOURCROY u. VAUQUELIN, nach anhaltendem starken Glühen reine, GOUGGINSBERG. Oxydirt sich an der Luft zu schwefelsaurer Alaunerde, FOURCROY u. VAUQUELIN; theilt daher dem Wasser, mit welchem es angerührt wird, bald schwefelsaure Alaunerde mit. GOUGGINSBERG. — Es löst sich nicht in Wasser, aber in wässriger schwefliger Säure. FOURCROY u. VAUQUELIN.

	Berechnung.		GOUGGINSBERG. FOURCROY u. VAUQ.	
Al^2O^3	51,4	43,05	43,10	44
SO^2	32	26,79	27,04	32
4HO	36	30,16	29,86	24
$\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^2 + 4\text{Aq}$	119,4	100,00	100,00	100

b. *Dreifach?* — Die Lösung des Alaunerdehydrats in wässriger schwefliger Säure lässt, im Vacuum verdunstet, eine gummiartige Masse. Sie oxydirt sich an der Luft allmählig zu schwefelsaurer Alaunerde. Sie

lässt schon bei 74° unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure alle Alaunerde in Gestalt von Salz a fallen, so dass das Filtrat, wie wohl es noch schweflige Säure hält, frei von Alaunerde ist. GOUSSIER. Vergl. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 371).

C. *Unterschwefelsaure Alaunerde.* — Man fällt dreifach-schwefelsaure Alaunerde durch unterschwefelsauren Baryt, filtrirt und lässt an der Luft verdunsten, wobei sich sehr kleine Krystalle bilden. Verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume bis zur Trockne, so erfolgt schon Zersetzung, und die weisse, nicht krystallische Salzmasse, welche zurückbleibt, hält viel Schwefelsäure. HEEREN.

D. *Schwefelsaure Alaunerde.* — a. *Zweifünftel?* — Der *Pissophan* ist $5\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3 + 30$ Wasser, doch ist ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten. ERDMANN (*Schw.* 62, 104).

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Aluminit.* — Wird aus wässriger dreifach-schwefelsaurer Alaunerde durch Ammoniak gefällt, nach dem Waschen und Trocknen ein weisses Pulver darstellend. BERZELIUS. Der Aluminit ist eine weisse, undurchsichtige, erdige, weiche, zusammenhängende Masse von 1,705 spec. Gew., in Salzsäure löslich, in der Glühhitze alle Säure verlierend. STROMEYER (*Schw.* 19, 424).

	<i>Aluminit.</i>		STROMEYER.	BUCHOLZ.	SIMON.
Al^2O^3	51,4	29,81	29,87	31,0	32,50
SO^3	40	23,20	23,37	21,5	19,25
9 HO	81	46,99	46,76	45,0	47,00
Kalk, Kiesel-erde, Eisenoxyd				2,0	1,25
	172,4	100,00	100,00	99,5	100,00

[299] c. *Vierdrittel?* — Aus verdünnter Schwefelsäure, vollständig mit Alaunerdehydrat gesättigt, setzte sich dieses Salz bei mehrjährigem Hinstellen an die Wandungen des Glases als eine Rinde, die sich unter dem Mikroskope aus sehr kleinen durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt zeigte, bei schwächerem Erhitzen Wasser, beim Glühen Schwefelsäure entwickelnd, in 144 Th. kaltem, in 30,8 kochendem Wasser und leicht in Salz- oder Salpeter-Säure löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 583).

	Berechnung. RAMMELSBERG.		
3 Al^2O^3	154,2	26,39	26,67
4 SO^3	160	27,39	27,47
30 HO	270	46,22	45,86
	584,2	100,00	100,00

Sättigt man durch Digestion mässig verdünnte Schwefelsäure mit Alaunerdehydrat und filtrirt, so erhält man nach PHILLIPS (*Ann. Phil.* 20, 280) eine Flüssigkeit, welche, mit Wasser versetzt, sich trübt und mehrere Monate hindurch ein basisches Salz absetzt. Dieses ist nach dem Trocknen theils undurchsichtig, theils durchscheinend, wie Horn, und enthält, ausser Wasser, auf 154,2 (3 At.) Alaunerde 162,9 (etwas über 4 At.) Schwefelsäure; fast dieselbe Zusammensetzung hat auch die Flüssigkeit, von welcher dieser Niederschlag getrennt worden ist, und die das Elgentümliche hat, bei jedesmahligem Erhitzen trüb zu werden, eine Erscheinung, die GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 21, 223) von der Beimischung eines fremdartigen Salzes ableitet.

d. *Zweifach.* — Man erwärmt längere Zeit die concentrirte Lösung von dreifach-schwefelsaurer Alaunerde mit einfach-schwefelsaurer, filtrirt heiss, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, und bewahrt die bleibende gummiähnliche Masse in gut verschlossenen Gefässen. Dieselbe wird an feuchter Luft durch Zersetzung undurchsichtig, und zerfällt mit Wasser in sich lösendes dreifach- und zurückbleibendes

einfach-saures Salz. — Auch durch Digeriren des gelösten dreifach-sauren Salzes mit kohlensaurem Kalk erhält man eine Flüssigkeit, welche sich sowohl beim Kochen, als beim Verdünnen mit Wasser trübt, aber neben gebildetem 2fach-sauren Salz noch 3fach-saures hält. MAUS (*Pogg.* 11, 80). — Dasselbe Salz (mit 3 Proc. Eisenvitriol verunreinigt und Wasser haltend), findet sich am Ararat. GÖBEL (*Schw.* 60, 401).

	Berechnung.	MAUS künstl.	GÖBEL natürl.
Al^2O^3	51,4	39,12	39,81
2 SO^3	80	60,88	60,19
$\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$	131,4	100,0	100,0

Bei beiden Analysen blieb das Wasser der Verbindung unberücksichtigt.

e. **Dreifach.** — Das durch Erhitzen des krystallisirten Salzes erhaltene trockne Salz ist eine schwammige Masse von 2,74 spec. Gew. KARSTEN, welche in der Glühhitze, ohne zu schmelzen, die Säure verliert, und nach WÖHLER auch beim Glühen in einem Strom Wasserstoff-gas reine Alaunerde lässt.

Achtzehnfach-gewässertes. — Findet sich natürlich, manches *Haarsalz* bildend. Wird, mit wenig Alaun verunreinigt, im Großen für technische Zwecke dargestellt. MOHR (*Ann. Pharm.* 34, 345). — Man löst Alaunerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure, oder [300] kocht nach DESCOTILS Ammoniakalaun mit Salpetersalzsäure bis zur Zerstörung des Ammoniaks und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. — Das natürliche Salz ist krystallisch körnig oder parallel faserig; das künstliche erscheint in dünnen, perlgänzenden, weichen Nadeln und Blättern. Aus der Lösung in Salzsäure krystallisirt es in schönen Tafeln. KANE. Das Salz ist luftbeständig, von stark sauerherbem Geschmack, verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen, und löst sich in 2 Th. kaltem Wasser, kaum in Weingeist. BERZELIUS.

	Berechnung.	BOUSSINGAULT, RAMMELSBERG.	
		Vom Pasto.	Von Bilitz.
Al^2O^3	51,4	14,98	15,86
3 SO^3	120	35,99	35,31
18 HO	162	49,34	48,83
	333,4	100,0	100,0

Ueber das natürliche Salz vergl. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 30, 109; 52, 348); H. ROSE (*Pogg.* 27, 317); MILL (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 382); RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 130 u. 399).

Alumium und Selen.

A. **Selen-Alumium.** — Alumium, mit Selen bis zum Glühen erhitzt, vereint sich damit unter Feuerentwicklung zu einem schwarzen Pulver, welches durch den Strich dunkelmetallglänzend wird, an der Luft nach Hydroselen riecht und dieses Gas in Wasser lebhaft entwickelt, wobei sich das Wasser durch ausgeschiedenes Selen bald röthet. WÖHLER.

B. **Hydroselenige Alaunerde.** — Wässriges hydroseleniges Kali erzeugt mit Alaunerdesalzen einen fleischrothen Niederschlag, der in der Rothglühhitze sein Selen verliert. BERZELIUS.

C. **Selenigsaure Alaunerde.** — a. **Dreifach.** — Durch Fäulen der möglichst neutralen salzsauren Alaunerde oder des Alauns mittelst

einfach-selenigsauren Kali's. — Weißes, im Feuer erst sein Wasser, dann alle Säure verlierendes, nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Sechsfach*. — Durch Auflösen von a, oder von Alaunerdehydrat in wässriger seleniger Säure und Abdampfen. — Farblose, durchsichtige, gummiartige, herb schmeckende Masse, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Dreifach-selensaure Alaunerde*. — Verhält sich wie das schwefelsaure Salz und gibt unter denselben Umständen entsprechende basischere Salze. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 341).

Alumium, in Ioddampf geglüht, verändert sich nicht. WÖHLER.

[301]

Alumium und Brom.

A. *Brom-Alumium*. — Leitet man Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Alaunerde und Kohle, so bildet sich Bromalumium; Wasser löst daraus Hydrobrom-Alaunerde auf. LÖWIG.

Gewässertes Brom-Alumium oder *Hydrobrom-Alaunerde*. — Die Lösung des Alaunerdehydrats in wässrigem Hydrobrom liefert zu Büscheln vereinigte Nadeln, von styptischem Geschmack, Lackmus schwach röthend, sehr zerfließlich, beim Erhitzen in Hydrobromgas und Alaunerde zerfallend, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. LÖWIG, BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 394).

B. *Bromsaure Alaunerde*. — Die Lösung des Hydrats in der wässrigen Säure, in der Evaporationsglocke verdunstet, lässt eine zähe klare Masse, ohne Krystalle, an der Luft zu einer dünnen Flüssigkeit zerfließend. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 63).

Alumium und Chlor.

A. *Chlor-Alumium*. — Alumium in einem Strome Chlorgas bis zum Glühen erhitzt, verbrennt zu sich sublimirendem Chloralumium. WÖHLER. — Man leitet über, mit Kohle gemengte, in einer Porcellanröhre glühende Alaunerde trocknes Chlorgas. OERSTEDT. — WÖHLER fällt aus der Alaunlösung in der Hitze durch kohlenensaures Kali das Hydrat, mengt es nach gutem Auswaschen und Trocknen mit Kohlenpulver, Zucker und Oel zu einem dicken Teige, glüht diesen im bedeckten Tiegel, bringt die kohlige Masse noch heiß in die Porcellanröhre, welche am einen Ende mit der Chlorcalciumröhre, durch welche das Chlor zuströmt, am andern mit einem kleinen tubulirten Glasballon nebst Gasableitungsrohr verbunden ist, und welche zum Glühen gebracht wird, sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist. Das vom Kohlenoxydgas fortgeführte Chloralumium verdichtet sich theils als Pulver im Ballon, theils als feste Masse im Ende des Porcellanrohrs, welches dadurch leicht verstopft wird. — Wenn man das aus Alaun durch kohlenensaures Kali gefällte Hydrat nicht sehr lange auswäscht, so bleibt ihm schwefelsaures Kali beigemengt, welches beim Glühen mit Kohle und Chlor zuerst Schwefelkallium, dann Chlorschwefel liefert, der sich dem Chloralumium beimengt. Daher fällt LÖWIG eisenfreie Alaunlösung durch etwas überschüssigen salzsauren Baryt, dampft das Filtrat bis zum Syrup ab, aus welchem beim Erkalten Chlorkallium und salzsaurer Baryt völlig herauskrystallisiren, und verwandelt die von den Krystallen abgessene Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Zucker oder Stärkmehl, $\frac{1}{5}$ des angewandten Alauns betragend, gemengt wurde, durch Glühen im bedeckten Tiegel in ein inniges Gemenge von reiner Alaunerde und Kohle. Er bringt dieses in eine 2 bis $2\frac{1}{2}$ Fufs lange, 6 Linien weite, strengflüssige Glasröhre, deren eines Ende mittelst eines Korkes in eine tubulirte Vorlage gepasst

ist, mit einer offenen Barometerröhre im Tubus, um das Kohlenoxydgas entweichen zu lassen. Da das Chlorgas sehr trocken sein muss, so leitet es LIEBIG aus dem Chlorentwicklungsapparat durch, in einer Woulfe'schen Flasche befindliches Vitriolöl, wodurch sich zugleich aus dem Blasenwerfen der Gang der Chlorentwicklung beurtheilen lässt. Ist die [302] Luft durch das Chlor ausgetrieben, so bringt er die Röhre zum Glühen und befestigt erst dann die Vorlage, wenn sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt. In der Vorlage sammelt sich wenig Chloralumium als lockeres Krystallpulver; das meiste sammelt sich im kältern Ende des Rohrs in klaren dunkelgelben Tropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Diese wird nach Beendigung des Processes mit einem starken Eisendrahte aus der Röhre abgestoßen, nebst dem pulvrigen Chloralumium der Vorlage in eine kleine Retorte gebracht und durch Destillation gereinigt, wobei es sich im Retortenhalse festsetzt. LIEBIG.

Blassgrünelb WÖHLER, citrongelb und wachsglänzend LIEBIG, durchscheinend, von krystallischer talkartiger Textur. Schmilzt, unter Steinöl erhitzt, ohne sich zu lösen, zu einer braunrothen Flüssigkeit. WÖHLER. In größern Massen schmelzbar, in kleinen beim Erhitzen sogleich verdampfend und bei 180 bis 185° siedend. LIEBIG. Raucht schwach an der Luft und riecht nach Salzsäure. WÖHLER. — Wird durch Kalium noch weit unter dem Glühpunkte zersetzt unter lebhafter Feuerentwicklung und Herausschleudern eines Theils der Masse. Beim Erhitzen unter Steinöl wirkt das Kalium nicht ein. WÖHLER. Bei der Destillation des Chloralumiums mit trockner Schwefelsäure geht schweflige Säure und Chlor über, während schwefelsaure Alaunerde bleibt. H. ROSE. $(\text{Al}^2\text{Cl}^3 + 6\text{SO}^3 = \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 3\text{SO}^2 + 3\text{Cl})$.

Berechnung.

2 Al	27,4	20,51
3 Cl	106,2	79,49
Al^2Cl^3	133,6	100,00

Gewässertes Chloralumium oder dreifach-salzsäure Alaunerde.

— Das Chloralumium zerfließt an der Luft bald zu klaren Tropfen, und löst sich in Wasser schnell unter Wärmeentwicklung und Zischen zu einer klaren Flüssigkeit. WÖHLER. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Sättigung wässriger Salzsäure mit Alaunerdehydrat. — Die Lösung, in einem geheizten Zimmer in sehr trockner Luft freiwillig verdunstend, liefert regelmäsig 6seitige Säulen mit den Endflächen eines Rhomboeders, dessen Winkel ungefähr 138° betragen (Fig. 146). Die Krystalle verwittern nicht unter der Evaporationsglocke neben Vitriolöl. Beim Erhitzen schmelzen sie nicht, sondern lassen unter Entwicklung von Wasser und Salzsäure 21,605 Proc. Alaunerde von der Form der Krystalle. An gewöhnlicher Luft zerfließen sie sehr rasch. v. BONSDORFF (Pogg. 27, 279). Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist.

Krystallsirt.			Oder:		BONSDORFF.		
2 Al	27,4	11,34		Al^2O^3	51,4	21,27	21,605
3 Cl	106,2	43,96		3 HCl	109,2	45,20	
12 HO	108	44,70		9 HO	81	33,53	
	241,6	100,00			241,6	100,00	

B. Gewässerte Chloralumium-Alaunerde oder basisch salzsäure Alaunerde. — Fällt man wässrige salzsäure [303] Alaunerde durch eine unzureichende Menge von Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag,

der, auf dem Filter ausgewaschen, allmählig durchscheinend wird, sich ein wenig im Wasser löst und die Poren des Filters verstopft. Ammoniak zersetzt das Salz unter Abscheidung von Alaunerdehydrat. **BERZELIUS.**

Alaunerdehydrat löst sich nicht in Wasser, durch welches Chlorgas geleitet wird. **GROUVELLE.** Nach **CHENEVIX** löst es sich.

C. Chlorsaure Alaunerde. — Man fällt die Lösung des Fluor-Silicium-Alumiums mit der kochend gesättigten des chlorsauren Kali's nach richtigem Verhältnisse, filtrirt und dampft ab. — Verpufft kaum auf glühenden Kohlen, mit violetter Flamme; zerfließlich. **BERZELIUS.**

D. Ueberchlorsaure Alaunerde. — Die mit Alaunerdehydrat gesättigte Säure gibt beim Abdampfen ein nicht krystallisirendes, Lackmus röthendes, zerfließliches und auch in Weingeist lösliches Salz. **SERULLAS** (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

E. Phosphorwasserstoff-Chloralumium. — Chloralumium absorbiert das Phosphorwasserstoffgas in der Kälte sehr langsam; nach 5 Stunden hält die Verbindung blofs 3,67 Proc. Phosphorwasserstoff; wird sie aber dann in einem starken Strom von Phosphorwasserstoffgas bis zur allmählichen Sublimation erhitzt, so wird dasselbe ohne alle Zersetzung reichlicher aufgenommen, und die Verbindung sublimirt sich vollständig in Krystallen. — Dieselbe löst sich in Wasser unter Entwicklung von schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas zu salzsaurer Alaunerde auf; bei gröfsern Mengen entwickelt sich auch etwas leichtentzündliches; wässriges Ammoniak macht blofs letzteres frei. **H. ROSE** (*Pogg.* 24, 295).

	Krystallisirt.		H. ROSE.
$3 \text{ Al}^2\text{Cl}^3$	400,8	92,09	91,29
PH^3	34,4	7,91	8,71
$\text{PH}^3, 3 \text{ Al}^2\text{Cl}^3$	435,2	100,00	100,00

F. Hydrothion-Chloralumium. — In der Kälte wirkt das Chloralumium nicht auf das Hydrothiongas ein. — Man sublimirt in einer kleinen Retorte Chloralumium, während durch ihren Tubus ein starker Strom von trockenem Hydrothiongas zugeleitet wird, und verjagt aus dem Apparat das übrige Hydrothiongas durch trocknes Wasserstoffgas. — Die Verbindung sublimirt sich in dem Hals der Retorte theils in wasserhellen perglänzenden Krystallen, theils als eine nach dem Schmelzen erstarrte weisse, dichte und spröde Masse. — In einer Glasröhre sublimirt, entwickelt sie einen Theil des Hydrothions, ihr 30 bis 40 faches Volum betragend. In Wasser verwandelt sie sich unter starker Erhitzung und Entwicklung von Hydrothiongas in eine durch Schwefel [304] getrübbte Lösung von salzsaurer Alaunerde. An der Luft zerfließt sie schnell unter beständigem Aushauchen von Hydrothion. Mit wässrigem Ammoniak liefert sie, unter Fällung von Alaunerdehydrat, salzsaures und Hydrothion-Ammoniak. **WÖHLER.**

Alumium und Fluor.

A. Gewässertes Fluor-Alumium oder dreifach-flusssäure Alaunerde. — Die Auflösung des Alaunerdehydrats in wässriger Fluss-

säure liefert beim Abdampfen zuerst einen Syrup, dann eine sich leicht vom Gefäße ablösende, geborstene, durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche durch Glühen unter Verlust von Flusssäure in B verwandelt wird, geschmacklos scheint, und sich langsam in haltem Wasser, schneller in heißem auflöst. Die Lösung greift die Glasgefäße an. Das Salz bildet mit flusssaurem Zink-, Nickel- und Kupfer-Oxyd Doppelsalze. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 23).

B. *Fluoralumium-Alaunerde*. — Bleibt wasserfrei beim Glühen von A zurück, sich durch stärkeres Glühen nicht weiter zersetzend. Wird in gewässertem Zustande oder als *basisch flusssaurer Alaunerde* erhalten durch Digestion der wässrigen Lösung von A mit Alaunerdehydrat, in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. BERZELIUS.

C. *Gewässertes Fluor-Boronalumium oder flusssaurer Boraxsäure-Alaunerde*. — Krystallisiert aus der Auflösung in überschüssiger Säure beim langsamen Verdampfen. Nur dann in Wasser löslich, wenn dieses freie Säure enthält. BERZELIUS.

Durch Vermischen des flusssaurer Boraxsäure-Natrons mit salzsaurer Alaunerde fällt eine basische Verbindung nieder, während die Flüssigkeit freie Säure enthält, wodurch ein Theil des Niederschlags gelöst erhalten wird. Der Niederschlag schmilzt beim Glühen, entwickelt Wasser und Flussboraxsäure und lässt geschmolzene boraxsaure Alaunerde. BERZELIUS.

Alumium und Stickstoff.

A. *Salpetersaurer Alaunerde*. — a. *Basische*. — Schlägt sich als eine kleisterartige Materie nieder beim Zersetzen von b durch, selbst im Ueberschuss zugefügtes, Ammoniak. BERZELIUS.

b. *Dreifach*. — Durch Sättigen der Säure mit Alaunerdehydrat. Krystallisiert schwierig in zarten, weichen Blättchen; bleibt beim Abdampfen der Lösung gewöhnlich als eine zähe, gummiartige Masse. Schmeckt sauer und herb, röthet Lackmus. Enthält nach BUCHOLZ 22 Erde auf 78 Säure, welche im Feuer leicht ausgetrieben wird. Leicht in [305] Wasser und Weingeist auflöslich, an der Luft zerfließend. — Aus der Lösung der Alaunerde in überschüssiger Salpetersäure fällt in der Kälte langsam, in der Wärme schnell die meiste Alaunerde in Flocken nieder, nach dem Waschen zu einem körnigen Pulver austrocknend, nur theilweise und in geringer Menge in kochender Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure löslich. HOLLUNDER (*Kästn. Arch.* 12, 424).

B. *Alaunerde-Ammoniak*. — Das Alaunerdehydrat löst sich in sehr geringer Menge in wässrigem Ammoniak auf.

C. *Kohlensaures Alaunerde-Ammoniak*. — a. Fällt man schwefelsaurer Alaunerde mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, und digerirt den Niederschlag einige Zeit damit, so ist er frei von Schwefelsäure, hält aber etwas kohlensaures Ammoniak gebunden, welches selbst bei 100° nicht völlig entweicht. FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 336).

b. Uebersättigt man Alaunauflösung mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, so löst sich in demselben ein wenig Alaunerde auf, die sich beim Erhitzen der Flüssigkeit, nicht beim Verdünnen mit Wasser abscheidet. GM.

D. *Schwefelsaurer Alaunerde-Ammoniak*. — *Ammoniakalaun*. — Findet sich selten natürlich. STROMEYER (*Schw.* 69, 260); BLANCHET u. LECANU

(J. Pharm. 13, 419). — *Darstellung.* Man bereitet schwefelsaure Alaunerde: 1. indem man Alaunschiefer, Schwefelkies-haltende Braunkohle oder andere Alaunerde-haltige Gebirgsarten, welche Schwefeleisen eingesprengt enthalten, entweder verwittern lässt, oder röstet, oder langsam verbrennt, die gebildete schwefelsaure Alaunerde, nebst schwefelsaurem Eisen-Oxydul und -Oxyd, mit Wasser auszieht, und, wenn es nöthig ist, den größern Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls durch Abdampfen und Krystallisiren und das durch den Luftzutritt gefällte halbschwefelsaure Eisenoxyd durch Subsidiren und Decanthiren beseitigt; — oder 2. indem man Thon mit Schwefelsäure zusammenbringt. — Beim Vermischen der bis zu einem gewissen Punkte abgedampften Flüssigkeit mit gefaultem Harn (welcher Ammoniaksalze enthält) scheidet sich der, durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren zu reinigende Ammoniakalaun, und zwar bei der Fällung in der Kälte in Gestalt des *Alaunmehls* ab. — Der höchstens 0,001, oft nur 0,0005 betragende Eisengehalt lässt sich durch ein- oder mehr-maliges Auflösen in wenig heißem Wasser, Filtriren, Krystallisiren und Abwaschen der Krystalle entfernen. Den Eisengehalt des Alauns erkennt man durch Uebersättigung seiner wässrigen Lösung mit Kali. Die Alaunerde löst sich auf, das Eisenoxyd bleibt zurück.

Krystallsirt in Verbindung mit Wasser in wasserhellen, dem regulären Systeme angehörnden, Krystallen, vorzüglich in Oktaedern (Fig. 1, 2, 4, 5, 6, 9 u. 11). Von 1,626 Kopp spec. Gew., von muschligem Bruche und säuerlich süßlich herbem Geschmacke, Lackmus röthend.

[306]

	Krystallsirt.		RIFFAULT.	FORCHHAMMER.
NH ³	17	3,75		
Al ² O ³	51,4	11,34	11,906	11,24
4SO ³	160	35,29	36,042	35,90
25HO	225	49,62		
	453,4	100,00		

(NH³O, SO³) + (Al²O³, 3SO³) + 24Aq; oder, nach KANE: (HO, SO³HAd + 6Aq) + Al²O³, 3SO³ + 18Aq).

Bläht sich in der Hitze unter Verlust von Krystallwasser zu einer porösen schwammigen Masse auf, *gebrannter Alaun*, *Alumen ustum*; lässt in starker Glühhitze reine Alaunerde. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Basischer Ammoniakalaun. — a. Versetzt man die kalte Lösung des Ammoniakalauns bloß mit so viel Ammoniak, bis der sich bildende Niederschlag beim Schütteln sich nicht wieder lösen will, so hält jetzt die Lösung eine Verbindung des schwefelsauren Ammoniaks mit 2fach-schwefelsaurer Alaunerde, nur schwierig als eine Salzirinde krystallsirt zu erhalten; die Flüssigkeit setzt allmählig einfach-schwefelsaure Alaunerde ab, sogleich beim Wasserzusätze. MAUS (Pogg. 11, 51).

b. Fügt man zu der kochenden Lösung des Ammoniakalauns nach und nach Ammoniak in unzureichender Menge, so fällt eine Verbindung nieder, welche einfach-schwefelsaure Alaunerde hält. RIFFAULT (Ann. Chim. Phys. 16, 359).

	Berechnung.		RIFFAULT.
NH ³	17	4,12	
3 Al ² O ³	154,2	37,41	37,572
4 SO ³	160	38,82	35,724
9 HO	81	19,65	
	412,2	100,00	

$\text{NH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + 3(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3) + 8\text{Aq.}$ — Wahrscheinlicher, aber nicht so genau RIFFAULTS Analyse entsprechend ist die Formel: $\text{NH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + 3(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3) + 9\text{Aq.}$

E. *Chloralumium-Ammoniak.* — a. Trocknes Ammoniakgas wird vom Chloralumium anfangs langsam verschluckt, dann plötzlich so reichlich, dass die Verbindung durch die entwickelte Wärme geschmolzen wird. — b. Wird a [in Ammoniakgas?] destillirt, so geht die Verbindung b über. — c. Die Verbindung a, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume destillirt, verliert noch mehr Ammoniak und liefert die Verbindung c. — a und b lösen sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von Alaunerde, c löst sich vollständig. H. ROSE (*Pogg.* 24, 298). vgl. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 320).

Berechnung.						ROSE, c.		
3NH^3	51	27,63	27,8	24,7	18,22	NH^3	17	11,29
Al^2Cl^3	133,6	72,37	72,2	75,3	81,78	Al^2Cl^3	133,6	88,71
a	184,6	100,00	100,0	100,0	100,00	c	150,6	100,00

F. *Floralumium-flusssaures Ammoniak.* — Alaunerdehydrat, mit flusssaurem Ammoniak digerirt, verwandelt sich unter Entwicklung von einem Theil des Ammoniaks in eine durchscheinende Gallerte, welche zu einem weißen Pulver eintrocknet, und beim Erhitzen zuerst Ammoniak, [307] dann zweifach-flusssaures Ammoniak entwickelt und Floralumium-Alaunerde lässt. Das Salz ist in reinem Wasser ein wenig löslich, nicht in solchem, welches Ammoniak oder flusssaures Ammoniak enthält, und wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 45).

Alumium und Kalium.

A. *Alaunerde-Kali.* — a. *Trocknes.* — Alaunerde, mit Kalihydrat oder kohlen-saurem Kali geglüht, verbindet sich mit dem Kali zu einer grauen, lockeren, undurchsichtigen, in Säuren löslichen Masse.

b. *Gewässertes.* — Sättigt man kochende Kalilauge mit Alaunerdehydrat, dampft ab und zieht die kleine Menge unverbundenen Kali's mit Weingeist aus, so bleibt eine Verbindung von 47,87 Proc. (1 At.) Kali mit 51,13 Proc. (1 At.) Alaunerde. UNVERDORFEN (*Pogg.* 7, 323). — FREMY (*Compt. rend.* 15, 1106) erhielt diese Verbindung krystallisirt, mit 2 At. Wasser = $\text{K}, \text{Al}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq.}$

c. *Wässriges.* — Durch Auflösen von a oder b in Wasser, oder durch Sättigen der erhitzten Kalilauge mit Alaunerdehydrat. — Farblose Flüssigkeit, welche durch Säuren und durch Ammoniaksalze unter Fällung des reinen Alaunerdehydrats, und durch Barytwasser, Strontianwasser, Kalkmilch und Kalkwasser unter Fällung von Alaunerde-Baryt, -Strontian oder -Kalk zersetzt wird. GUYTON-MORVEAU (*Ann. Chim.* 31, 246). BUCHOLZ (*Taschenb.* 1812, 156). DÜBEREINER (*Schw.* 10, 113). Die Zersetzung durch Kalk ist unvollständig. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 225). Sättigt man Kalilauge mit, durch kohlen-saures Ammoniak gefällttem Alaunerdehydrat, so setzt die Lösung selbst in gut verschlossenen Flaschen nach einigen Tagen reines Alaunerdehydrat γ , 2 (I, 277) ab; vielleicht mittelst der, vom anhängenden kohlen-sauren Ammoniak her-

rührenden Kohlensäure; noch mehr setzt sie ab beim Zutritt der Luft, vermöge der Kohlensäure derselben. v. BONDORFF (*Pogg.* 27, 275).

B. Kohlensaures Alaunerde-Kali. — a. Der aus einem Alaunerdesalze durch überschüssiges kohlensaures Kali erhaltene Niederschlag enthält, noch so gut ausgewaschen, innig gebundenes kohlensaures Kali; in der Glühhitze entwickelt er keine Kohlensäure, in stärkeren Säuren löst er sich unter Aufbrausen auf. BERZELIUS.

b. Fügt man eine gesättigte Auflösung des einfach-kohlensauren Kali's in großem Ueberschuß zu einer Alaunauflösung, so bleibt etwas Alaunerde gelöst. GM. Besonders löst kochendes concentrirtes kohlensaures Kali Alaunerde auf; daher die ersten Tropfen von salzsaurer Alaunerde, zu der kochenden Lösung gefügt, keinen Niederschlag geben; setzt man so viel hinzu, dass der Niederschlag bleibend zu [308] werden beginnt, und filtrirt, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten voluminöse Flocken von Alaunerdehydrat ab; aber ein Theil bleibt auch nach dem Erkalten gelöst, durch Zusatz von Salzsäure, dann von kohlensaurem Ammoniak fällbar. MAGNUS (*Pogg.* 21, 58).

C. Schwefelsaures Alaunerde-Kali. — *Kalialaun.* — Findet sich natürlich in einigen Steinen und als Auswitterung. — *Darstellung.* 1. Durch Ausziehen der alauhaltigen Erde vulkanischer Gegenden, oder des zuvor geglühten Alaunsteins mit Wasser und Abdampfen. — 2. Man bereitet schwefelsaure Alaunerde, wie beim Ammoniakalaun (I, 288), und fügt derselben kalihaltende Stoffe zu, wie Aschenlauge, Pottasche, schwefelsaures Kali und Chlorkalium, und daher auch Glasgalle, Seifensiederflusß u. s. w., wo der, durch nochmalige Krystallisation zu reinigende, Kalialaun niederfällt. — Krystallform, Bruch, Geschmack und äußeres Ansehen ganz wie beim Ammoniakalaun; spec. Gew. 1,724 Korr.

Krystallisirt.	THÉNARD u. ROARD.					VAUQUELIN.	GRAHAM.
KO	47,2	9,95	9,86	10,02	10,40	}	54,11
Al ² O ³	51,4	10,53	11,09	12,53	10,50		
4SO ³	160	33,71	32,85	26,04	30,52		
24HO	216	45,51	46,20	51,41	48,58		45,89
Kalialaun	474,6	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00
Nach KANE: (KO,SO ³ + 6Aq) + (Al ² O ³ ,3SO ³ + 18Aq): nach GRAHAM: KO,SO ³ + (Al ² O ³ ,3SO ³ + 6Aq + 18Aq).							

Der krystallisirte Alaun verliert bei 61° 18 At. Wasser. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 26, 30). Er schmilzt bei 92° völlig in seinem Krystallwasser, und bleibt dann nach MARX (*J. pr. Chem.* 22, 143) nach dem Erkalten noch längere Zeit flüssig, bevor er zu einer Krystallmasse erstarrt. Allmählig nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in wasserfreien Alaun, den *gebrannten Alaun*, *Alumen ustum* über, welcher eine leicht zerreibliche, lockere, poröse Masse darstellt. Derselbe verliert in der Weißglühhitze diejenige Schwefelsäure, welche der Alaunerde gehörte, theils unzersetzt, als wasserfreie Säure, theils in Gestalt von schwelligsaurem und Sauerstoff-Gas, während schwefelsaures Kali nebst Alaunerde bleibt; wird das Erhitzen der Krystalle in einer Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der Vorlage wässrige schwellige Säure, *Alaungeist*. Durch Glühen mit Kohle wird der Kalialaun zu Pyrophor.

Der krystallisirte Alaun, mit Chlorkalium oder Chlornatrium erhitzt, entwickelt Salzsäure. Seine concentrirte Lösung, mit Chlorkalium gekocht, setzt unter Entwicklung von Salzsäure einen schwer löslichen, basischen Alaun ab; mit Chloratrium schwächer, mit Salmiak fast gar nicht. Eine Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter löst Gold [309] auf. RICHTER (*Stöchiometrie* 2, 269 u. 276). — Der gebrannte Alaun, im Sommer der Luft dargeboten, nimmt in 47 Tagen 18 At. Wasser auf, fährt aber noch fort Wasser zu absorbiren. v. BLÜCHER.

Der krystallisirte Alaun, bei 100° geschmolzen und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, wird unter Wasserverlust, der am Ende 18,95 Proc. beträgt, immer dickflüssiger, und verwandelt sich endlich in eine durchsichtige glasartige Masse, welche bloß noch 14 At. Wasser hält. — Diese Masse, 12 Stunden lang, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigt, bei 120° erhalten, verwandelt sich unter Aufblähen und unter einem Totalverlust von 36,094 Wasser (von 100 krystallisirtem Alaun) in eine poröse Masse, welche hiernach 5 At. Wasser hält, und sich bis zu 160° nicht weiter verändert. — Bei 180° beträgt der Totalverlust an Wasser 43,505 Proc., also hält der Rückstand nur noch 1 At. oder 3,452 Proc. Wasser; und bei 280° beträgt er 44,439, so daß der Rückstand bloß noch $\frac{1}{2}$ At. oder 1,836 Proc. Wasser hält. HERTWIG (*Pogg.* 55, 99).

[Nach GERHARDT (*J. Pharm.* 12, 57) verliert krystallisirter Alaun bei 120° 20 At. Wasser; der Rückstand löst sich leicht in Wasser. Bei 200° wird alles Wasser ausgetrieben und die rückständige Verbindung ist in Wasser unlöslich. Dasselbe erreicht man, wenn man die Krystalle mit Vitriolöl erwärmt, indem sie nach kurzer Zeit zu einem unlöslichen Pulver zerfallen. Dieses Pulver verwandelt sich unter Wasser während 10 bis 12 Tagen in kleine Octaeder. W.]

Große Alaunkrystalle, unter kaltem Vitriolöl 14 Tage lang hingestellt, theilen sich zu einer weißen kleisterartigen Masse; diese, der Luft dargeboten, bildet unter Aufnahme von Wasser Octaeder. Mit wenig Wasser gesteht sie unter Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten regelmäßige Octaeder liefert, welche bloß 31,741 (14 At.) Wasser halten, also mit der durch Erhitzen des Alauns auf 100° erhaltenen Masse in dem Wassergehalt übereinkommen. HERTWIG. Die so erhaltenen Krystalle sind gewöhnlicher Alaun, 46,3 Proc. (24 At.) Wasser haltend. W. HEINTZ (*Pogg.* 55, 331). — Gepulverter Alaun bildet beim Zusammenreiben mit Vitriolöl unter Wärmeentwicklung einen Brei, der beim Erkalten erstarrt. Bei 70 bis 80° geschmolzen, dann abgekühlt, erstarrt die Masse plötzlich bei 40°, wobei das Thermometer auf 60° steigt. Erhitzt man bis zu 130°, so entwickelt die geschmolzene Masse unter Kochen Wasserdämpfe; bei 140° wird sie dick und setzt ein Krystallpulver ab, dessen Menge bei Zusatz von Vitriolöl zunimmt. Dieses, auf dem Filter gewaschen und getrocknet, hält 9,4 Proc. (3 At.) Wasser, schon bei 100° entweichend. Es löst sich höchst langsam in kaltem und erst in 20 Minuten in kochendem Wasser. HERTWIG. [Es ist nicht untersucht, ob in diesem Salze dasselbe Verhältniß von Kali, Alaunerde und Schwefelsäure gegeben ist, wie im Alaun.]

1 Th. krystallisirter Kalialaun löst sich bei 12,5° in 13,3, bei 21° in 8,2, bei 25° in 4,5, bei 37,5° in 2,2, bei 50° in 2, bei 62,5° in 0,4, bei 75° in 0,1 und bei 87,5° in 0,06 Wasser. BRANDES. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung = 1,045. ANTHON. Tabelle über den Procentgehalt der Lösung: RICHTER (*Stöchiometrie* 3, 183). Die Auflösung des gebrannten erfolgt sehr langsam. Der Alaun, gleich nach seinem Brennen und Erkalten in Wasser geworfen, bleibt in mehreren Monaten fast ungelöst, war er aber zuvor 14 Tage lang der Luft dargeboten, so zeigt er Geschmack und löst sich leicht. GEIGER (*Mag. Pharm.* 8, 199). — In wässriger, dreifach-schwefelsaurer Alaunerde löst sich der Alaun fast gar nicht.

Cubischer Alaun. — 12 Th. Alaun mit 1 Th. gelöschtem Kalk in kochendem Wasser gelöst, liefert beim Erkalten Würfel. SIEFFERT

(*Taschenb.* 1780, 6). Auch geringer Zusatz von Kali zur Alaunlösung veranlasst die Bildung von cubischem Alaun. Nach BERZELIUS kann man ziemlich [310] viel Kali zur Alaunlösung setzen, ehe ein bleibender Niederschlag erfolgt.

Basischer Kalialaun. — a. *Zweifach-schwefelsaure Alaunerde* haltend. — Wie beim basischen Ammoniakalaun, a (II, 289). MAUS.

b. *Einfach-schwefelsaure Alaunerde* haltend. — Findet sich als *Alaunstein*. CORDIER (*Schw.* 33, 282). — 1. Alaunerdehydrat, mit Alaunauflösung gekocht, entzieht dem Wasser den Alaun, ein unlösliches Pulver erzeugend. — 2. Man fällt kochende Alaunlösung durch eine unzureichende Menge von Kall. RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 355; *Ausz. Schw.* 32, 450). — Der Alaunstein erscheint in spitzen Rhomboedern (*Fig.* 151 u. 153). $r^3 : r^5 = 87^\circ 8'$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 92^\circ 52'$; spaltbar nach p. Von 2,694 spec. Gew. Durchscheinend, nicht vor dem Löthrohr schmelzbar. Löst sich nicht in Wasser; theilt aber demselben nach gelindem Glühen Alaun mit, während die überschüssige Alaunerde ungelöst bleibt. — Die künstliche Verbindung ist ein weißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches, in Säuren gelöst, wieder Alaun liefert.

Berechnung.			RIFFAULT. Künstl. 2).	CORDIER. Kryst. Alaunstein.	DESCOTILS. Alaunstein.
KO	47,2	10,62	10,82	10,02	13,8
3 Al ² O ³	156,2	35,15	35,17	39,65	40,0
4 SO ³	160	36,00	36,19	35,50	35,6
9 HO	81	18,23	17,82	14,83	10,6
	444,4	100,00	100,00	100,00	100,0

KO,SO³ + 3 Al²O³,3 SO³ + 9 Aq; die Analyse von CORDIER entspricht mehr der Formel: KO,SO³ + 4 Al²O³,3 SO³ + 8 Aq, und die von COLLET-DESCOTILS der Formel: KO,SO³ + 3 Al²O³,2 SO³ + 4 Aq.

Gemisch von Kali- und Ammoniak-Alaun. — Wird erhalten beim Vermischen der Flüssigkeiten, welche schwefelsaure Alaunerde enthalten, mit Ammoniak- und Kali-haltenden Körpern zugleich. — Kommt im Aeußeren ganz mit dem Kali- und Ammoniak-Alaun überein; verhält sich chemisch, wie ein Gemische oder bloßes Gemenge der beiden.

D. Chlor-Alumium-Kalium. — 1. Bei der Zersetzung des Chloralumiums durch Kalium entsteht neben Alumium ein geschmolzenes Gemisch der beiden Chlormetalle. WÖHLER. — 2. Bei der Darstellung des Chloralumiums aus Chlor und mit Kohle gemengter Alaunerde geht, wenn die Alaunerde Kali enthält, zuerst reines Chloralumium über; später setzen sich in der Röhre, dem Kohlengemenge zunächst, farblose Tropfen ab, die zu einer weißen durchscheinenden Masse von krystallischem Gefüge erstarren. Dieselbe zerfließt langsam an der Luft zu einer farblosen Flüssigkeit, löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung in Wasser und liefert beim Abdampfen der Lösung und Glühen 64,48 Proc. eines Gemenges von 26,67 Proc. Alaunerde und 37,81 Proc. Chlorkalium. DEGEN (*Ann. Pharm.* 18, 332).

Berechnung.		
KCl	74,6	35,83
Al ² Cl ³	133,6	64,17
KCl,Al ² Cl ³	208,2	100,00

E. Fluor-Alumium-Kalium. — a. 3 KF,Al²F³. Man tröpfelt in wässriges flusssaures Kali nur soviel wässrige [311] flusssaure Alaunerde, dass ersteres Salz überschüssig bleibt. Mit Alaunlösung entsteht bloß bei überschüssigem flusssauren Kali ein bleibender Niederschlag. BERZELIUS.

b. 2 KF,Al²F³. — 1. Man fällt umgekehrt wässrige flusssaure

Alaunerde durch eine unzureichende Menge von flusssaurem Kali. — 2. Man digerirt Alaunerdehydrat mit wässrigem zweifach-flusssaurem Kali. Die ersten Mengen des Hydrats lösen sich auf, bei mehr Hydrat wird die Verbindung b gefällt, während einfach-flusssaures Kali gelöst bleibt. $(3(\text{K}0,2\text{HF}) + \text{Al}^2\text{O}^3 = 2\text{KF}, \text{Al}^2\text{F}^3 + \text{K}0, \text{HF} + 5\text{H}0.)$ Kocht man jedoch den gallertartigen Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit, so nimmt er noch 1 At. Fluorkalium auf, und wird zu a $(2\text{KF}, \text{Al}^2\text{F}^3 + \text{K}0, \text{HF} = 3\text{KF}, \text{Al}^2\text{F}^3 + \text{H}0)$. — Der gallertartige Niederschlag gleicht dem von a, und wird ebenfalls durch Glühen zersetzt. — Kocht man wässriges zweifach-flusssaures Kali mit einem Ueberschuss von Alaunerdehydrat, so entsteht zuerst die Verbindung b, dann die Verbindung a, hierauf beim Einkochen der Flüssigkeit unter Freiwerden von Kali ein *basisches Doppelsalz*.

Sowohl der Niederschlag a, als b ist gallertartig, trocknet zu einem weissen Pulver ein, in der Glühhitze zersetzbar (wegen anhängenden Zerknisterungswassers), und entwickelt, mit einem Gemisch von Vitriolöl und gleichviel Wasser gekocht, die Flusssäure, worauf sich durch Ammoniak Alaunerde, frei von Flusssäure und Kali, fällen lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 43; 4, 130. *Lehrb.* 4, 324). — Sehr schwierig in wässrigen Säuren und noch schwieriger in Wasser löslich. GAY-LUSSAC u. THENARD.

	a.			b		BERZELIUS.
3 K	117,6	45,72	2 K	78,4	39,34	40,46
2 Al	27,4	10,65	2 Al	27,4	13,75	14,32
6 F	112,2	43,63	5 F	93,5	46,91	
	257,2	100,00		199,3	100,00	

Alumium und Natrium.

A. *Alaunerde-Natron*. — a. *Trocknes*. — 51,4 Th. (1 At.) Alaunerde, mit überschüssigem kohlensauren Natron geschmolzen, treiben daraus mit Lebhaftigkeit 22,6 Th. (wenig über 1 At.) Kohlensäure aus. — Das geschmolzene Alaunerdenatron ist ein weisser Schmelz, von muschligem Bruche, und leicht schmelzbar. Es löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser, und bedeckt sich an der Luft mit ausgewittertem kohlensauren Natron. Graf SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 43, 117). — Vor dem Löthrohr nimmt die Alaunerde vom kohlensauren Natron einen Theil unter Aufschwellen auf, ohne zu schmelzen, während sich der Ueberschuss des kohlensauren Natrons in die Kohle zieht. BERZELIUS.

	Berechnung.		SCHAFFGOTSCH.
NaO	31,2	37,77	38,35
Al ² O ³	51,4	62,23	61,65
NaO, Al ² O ³	82,6	100,00	100,00

[312] b. *Wässriges*. — Durch Auflösen von a in Wasser, oder von Alaunerdehydrat in wässrigem Natron. Wird durch Säuren, auch durch die Kohlensäure der Luft und durch Ammoniaksalze gefällt.

B. 1 Th. *Alaunerde* mit 2 Th. *Borax* gibt durch Glühen ein hellgraues, vollkommen durchsichtiges Glas. MORVEAU. — Vor dem Löthrohr löst sich die Alaunerde in Borax langsam zu einem, auch nach dem Erkalten klaren Glase auf; überschüssige Alaunerde gibt ein, auch in der Hitze trübes Glas, beim Erkalten auf der Oberfläche krystallisch werdend. BERZELIUS.

[C. *Phosphorsaures Alaunerde-Natron*. — Farbloses leicht lösliches Salz. — Die Lösung dieser Verbindung kann bis zu einem gewissen

Grade eingedampft werden ohne eine Zersetzung zu erleiden; wird das Eindampfen noch weiter fortgesetzt, so scheidet sich pyrophosphorsaure Alaunerde aus und es entsteht ein zweites Doppelsalz mit einem größeren Gehalt an Basen. I. PERSOZ. (*Ann. Pharm.* 65, 163. 1848.) W.]

D. Alaunerde liefert mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr bei jedem Verhältnisse ein, auch in der Kälte klares Glas; überschüssige Alaunerde bleibt ungelöst und wird durchscheinend. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Alaunerde-Natron*. — *Natronalaun*. — Findet sich natürlich, SHEPARD (*Sillim. amer. J.* 16, 203). TH. THOMSON; krystallisiert aus der Mutterlauge des Alauns, wenn diese mit Sefensieder Mutterlauge (welche Kochsalz hält) bereitet wird. WELLNER. — Man lässt das wässrige Gemisch von schwefelsaurem Natron und dreifach-schwefelsaurer Alaunerde freiwillig verdunsten. ZELLNER. — Oktaeder, ganz vom Ansehen des Kallialauns, ZELLNER (*Schw.* 18, 344), deren Flächen zum Theil 6seitige, treppenförmige Vertiefungen haben, WELLNER (*Gib.* 70, 185), von 1,6 spec. Gewicht, und leicht zerreiblich, URE (*Schw.* 36, 183).

	Krystallisirt.		WELLNER.	URE.	ZELLNER.	GRAHAM.
NaO	31,2	6,80	6,29	6,48	6,67	52,53
Al ² O ³	51,4	11,21	10,19	10,75	11,00	
4 SO ³	160	34,89	35,10	34,00	34,32	
24 HO	216	47,10	48,22	49,00	48,01	47,47
	458,6	100,00	99,80	100,23	100,00	100,00

Die Krystalle verwittern bloß an trockner Luft, GRAHAM; sie werden bei 40 bis 50° trübe und verlieren ihr Wasser, ohne zu zerfallen, ZELLNER; sie verlieren in der Rothglühhitze alles Wasser; der Rückstand ist noch völlig in Wasser löslich. URE. Sie lösen sich in 2,14 Th. Wasser von 13°, in 1 kochendem; letztere Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer schmierigen, nicht deutlich krystallischen Masse, ZELLNER; 110 Natronalaun lösen sich in 100 Wasser von 15,5° zu einer Lösung von 1,296 spec. Gewicht, URE. Unauflöslich in absolutem Wein-geist. ZELLNER.

F. *Chlor-Aluminium-Natrium*. — Kochsalz, über Chloraluminium erhitzt, nimmt hiervon viel auf, zu einer gelben Verbindung, welche bei starkem Glühen das Chloraluminium nicht verliert, sich in Wasser unter Erhitzung löst, und dann beim Abdampfen Kochsalz für sich anschleifen lässt. WÖHLER.

G. *Fluor-Aluminium-Natrium*. — Findet sich natürlich als *Kryolith*. — Man fügt zu wässrigem zweifach-flusssauren [313] Natron so lange Alaunerdehydrat in kleinen Antheilen, bis die saure Reaction der Flüssigkeit, die jetzt fast reines Wasser ist, verschwindet. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen des Alaunerdehydrats mit einfach-flusssauerm Natron, nur dass hier die Hälfte des Natrons in Freiheit gesetzt wird und im Wasser gelöst bleibt. — Der Kryolith gehört dem 4gliedrigen Systeme an, hat ein spec. Gewicht von 2,96, ist weicher als Flussspath, farblos und durchsichtig, und schmilzt noch unter der Glühhitze, beim Erkalten ein trübes Glas liefernd. Die künstlich erhaltene Verbindung ist im feuchten Zustande gallertartig, im trocknen ein weißes Pulver. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 41). — Verliert bei längerem Schmelzen an der Luft unter Verlust von Flusssäure seine Schmelzbarkheit. SMITHSON. Entwickelt beim Erhitzen mit Vitriolöl Flusssäure. Sehr wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

	Kryolith.		BERZELIUS.
3 Na	69,6	33,27	32,93
2 Al	27,4	13,10	13,00
6 F	112,2	53,63	54,07
3 NaF, Al ² F ³	209,2	100,00	100,00

Alumium und Lithium.

A. *Phosphorsaures Alaunerde-Lithon.* — Man fällt eine gesättigte Lösung der phosphorsauren Alaunerde in Kalilauge durch ein Lithonsalz. BERZELIUS. — [Der entstehende Niederschlag besteht aus $2(3\text{LiO}, \text{PO}^5) + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 + 3 \text{OH}$, oder $2(3\text{LiO}, \text{PO}^5) + \text{Al}^2\text{O}^3 \text{PO}^5$. W.] Findet sich, mit Fluor-Alumium-Lithium verbunden, im *Amblygonit*. BERZELIUS.

B. *Schwefelsaures Alaunerde-Lithon.* — *Lithonalaun.* — Ein wässriges Gemisch von schwefelsaurem Lithon und dreifach-schwefelsaurer Alaunerde liefert, unter $+ 11^\circ$ an der Luft verdunstend, Oktaeder und Rhomben-Dodekaeder, in 24 Th. kaltem Wasser, in 0,87 helfsem löslich. KRALOVANSZKY (*Schw.* 54, 349).

	Krystallisirt.		KRALOVANSZKY.
LO, SO ³	54,4	12,31	13,56
Al ² O ³ , 3SO ³	171,4	38,80	35,83
24 HO	216	48,89	50,61
	441,8	100,00	100,00

C. *Fluor-Alumium-Lithium.* — Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Alumium und Baryum.

Alaunerde-Baryt. — a. *Trocken.* — Alaunerde, mit Baryt zusammen geglüht, liefert eine grünliche oder blaue, wenig zusammenhängende Masse. VAUQUELIN.

b. *Gewässert.* — Beim Kochen des Barytwassers mit Alaunerdehydrat erhält man eine auflöslliche Verbindung zwischen Baryt und Alaunerde, in welcher der Baryt vorschlägt, und eine unauflöslliche, in welcher die Alaunerde [314] vorwaltet. VAUQUELIN. — Wässriges Alaunerde-Kali ($\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3$) gibt mit salzsaurem Baryt einen gallertartigen Niederschlag = $\text{BaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$. UNVERDORBen.

Alumium und Strontium.

Alaunerde-Strontian. — Die Alaunerde geht nach VAUQUELIN dieselben Verbindungen auf trockenem und nassem Wege mit dem Strontian ein, wie mit dem Baryt.

Alumium und Calcium.

Alaunerde-Kalk. — a. Alaunerde lässt sich mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Kalk zusammenschmelzen; bei überwiegendem Kalke findet keine Schmelzung statt. ERMAN, KIRWAN. — $3 \text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ ist glasig, vor dem Löthrohr unschmelzbar, und zerfällt in Monaten zu einem feinen Pulver. — $3 \text{CaO}, 2 \text{Al}^2\text{O}^3$ ist bald dicht, bald poros, von 2,76 spec. Gewicht, ziem-

lich leichtflüssig. — $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ ist dicht geschmolzen, auf dem Bruche wachsglänzend, strengflüssiger. SEFSTRÖM.

b. Alaunerdehydrat nimmt aus Kalkwasser allen Kalk in sich, und bildet mit ihm eine unauflösliche Verbindung. SCHEELÉ. — Dieselbe Verbindung erzeugt sich beim Zusammenbringen des Kalkwassers oder der Kalkmilch mit wässrigem Alaunerde-Kali, wo reines Kali in der Flüssigkeit bleibt. Daher erhärtet nach KUHLMANN der Kalk in Alaunerde-Kali oder -Natron. — Wässriges Alaunerde-Kali ($\text{K}_2\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3$) gibt mit salzsauerm Kalk einen Niederschlag ($\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$). UNVERDORBEN.

Al u m i n i u m u n d M a g n i u m .

A. *Alaunerde-Bittererde*. — a. *Trocken*. — Der *Spinell* kommt in regelmässigen Oktaedern und Rhombendodekaedern vor, von 3,48 bis 3,62 spec. Gewicht, BRITHAUPT, sehr hart, vor dem Löthrohr unschmelzbar. Gibt mit der 6fachen Menge von kohlensaurem Baryt im heftigsten Gebläsefeuer eine völlig geschmolzene Masse mit krystallischer Oberfläche, in Salzsäure völlig löslich. Das Spinellpulver bläut sich beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd. Es löst sich, mit Vitriolöl allmählig bis zu dessen Verdampfen erhitzt, nur zu $\frac{1}{3}$ darin, in Salzsäure sehr wenig, in Salpetersäure gar nicht. ABICH (Pogg. 23, 316).

Spinell von Ceylan.

			ABICH.
MgO	20	28,01	26,21
Al^2O^3	51,4	71,99	69,01
Eisenoxydul 0,71, Chromoxyd	1,10, Kieselerde 2,02		3,53
$\text{MgO}, \text{Al}^2\text{O}^3$	71,4	100,00	99,05

Der Spinell von Aker ist ganz frei von Kieselerde. H. ROSE (Pogg. 51, 279).

Die Alaunerde lässt sich im Essenfeuer nicht mit Bittererde zusammenschmelzen.

Alaunerde, die selbst nur $\frac{1}{2}$ Procent Bittererde hält, erhitzt sich nach dem Glühen beträchtlich beim Befeuchten mit Wasser, und lässt beim Auflösen in concentrirter Salzsäure ein, der Einwirkung der Säure am längsten widerstehendes Pulver, welches ein Aluminat der Bittererde ist. BERZELIUS.

[315] b. *Gewässert*. — Mischt man ein Bittersalz mit einem Alaunerdesalz nach dem Verhältnisse, dass auf 1 At. Bittererde 1 Alaunerde kommt, und fügt so viel Salmiak hinzu, dass dadurch die Bittererde vor der Fällung geschützt werden müsste (II, 205), so reißt die bei Zusatz von Ammoniak niederfallende Alaunerde fast alle Bittererde mit sich nieder, einen künstlichen [gewässerten] Spinell bildend. ABICH (Pogg. 23, 355). Wässriges Kali zieht aus diesem Niederschlage nur einen Theil der Alaunerde; der andere wird von der Bittererde zurückgehalten.

Der Niederschlag, welchen Ammoniak in einem Gemisch von Alaunerdesalz und Bittererdesalz bewirkt, enthält außer Alaunerde und Bittererde viel Ammoniak, welches sich beim Zusammenreiben mit Kali entwickelt; so scheint auch der durch Kali erhaltene Niederschlag Kali zu enthalten. FUCHS (Schw. 24, 384).

Bittererde entzieht dem wässrigen Alaunerde-Kali einen Theil der Erde, vielleicht nebst Kali.

Phosphorsaure Alaunerde-Bittererde. — Findet sich wasserhaltend als *Lazulith*, worin jedoch ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul vertreten ist. Spec. Gew. 3,0 bis 3,1; härter als Apatit. Durchscheinend, blau. Schmilzt vor dem Löthrohr unter Entfärbung auf und zerfällt, ohne zu schmelzen; färbt die Löthrohrflamme blass blaugrün. Nicht durch Säuren angreifbar, außer nach dem Glühen. Ist $= 2 \text{MgO}, \text{PO}^5 + 2 \text{Al}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 + 2 \text{Aq.}$ FUCHS. [Nach RAMMELSBERG (Pogg. 64, 251 und 405) ist seine Formel $2(\text{RO}, \text{PO}^5) + 4(\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{PO}^5) + 6\text{HO}$. Der Lazulith unterscheidet sich von Blauspath durch einen größeren Gehalt an Eisenoxydul. W.]

C. *Schwefelsaure Alaunerde-Bittererde*. — a. *Bittererde*.

Alaun. — Findet sich natürlich als eine Art von *Faseralaan*. STROMEYER (Schw. 69, 255); APJOHN (*J. pr. Chem.* 13, 255).

$MgO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 25 Aq.$			
	Berechnung.	STROMEYER.	
MgO	20	4,38	3,690
Al^2O^3	51,4	11,26	11,515
4 SO^3	160	35,06	36,770
25 HO	225	49,30	45,739
Manganoxydul			2,167
	456,4	100,00	99,881

Im natürlichen Bittererde-Alaun ist ein Theil der Bittererde durch Manganoxydul vertreten. — Nach KANK: $(MgO, SO^3, HO) + (Al^2O^3, 3SO^3) + 24 Aq$; nach ihm ist MgO, HO mit NH^3, HO und mit KO isomorph.

b. *Mit größerm Gehalt an Bittersalz.* — Krystallisirt, wenn man eine Lösung von Bittersalz und schwefelsaurer Alaunerde mit großem Säureüberschuss in einer Porcellanschale mit rauhen Wänden sich selbst überlässt, in warzenförmigen Auswitterungen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. KLAUER (*Ann. Pharm.* 14, 264).

$3(MgO, SO^3) + (Al^2O^3, 3SO^3) + 36 Aq.$			
	Krystallisirt.	KLAUER.	
3 MgO	60	8,88	9,175
Al^2O^3	51,4	7,61	7,600
6 SO^3	240	35,54	36,940
36 HO	324	47,97	46,255
	675,4	100,00	100,000

[316]

Alumium und Glycium.

Alaunerde - Süßerde. — *Chrysoberyll.* — 2 u. 2gledriges System; spec. Gew. 3,75 Mous, härter als Topas, vor dem Löthrohr unschmelzbar, in Säuren unlöslich.

	Chrysoberyll.		AWDRJEK.
GO	12,7	19,81	18,06
Al^2O^3	51,4	80,19	78,71
Eisenoxyd			3,47
GO, Al^2O^3	64,1	100,00	100,24

Fernere Verbindung des Alumiums.

Mit Eisen.

[Die Entdeckungen EBELMENS über die künstliche Erzeugung von Mineralen dürften hier eine passende Stelle finden. Durch Schmelzen eines Gemenges von Thonerde und Bittererde in dem Verhältniss, wie sie im Spinell enthalten sind — mit Boraxsäure als Flussmittel — im stärksten Feuer eines Porcellanofens erhielt EBELMEN eine große Menge regulärer Oktaeder, gemengt mit Dodekaedern, die vor dem Löthrohr vollkommen unschmelzbar waren und Glas ritzen. Durch Zusatz einer geringen Menge Chrom- oder Kobalt-Oxyds erhielt er sie von rother oder blauer Farbe. Das spec. Gew. schwankte zwischen 3,52 und 3,58. — Ferner erhielt er durch Glühen von Thonerde und Süßerde in dem im Chrysoberyll enthaltenen Verhältnisse mit Boraxsäure eine krystallinische Masse, welche Topas ritzt. Alaunerde wird krystallisirt erhalten, wenn man sie mit 3 bis 4 Theilen Boraxglas zusammenschmilzt (*Compt. rend.* 25, 661). In einer späteren Abhandlung theilt EBELMEN folgende Vorschrift mit, für rothen Spinell: 6 Th. Alaunerde, 3 Th. Bittererde, 6 Th. geschmolzene Boraxsäure und 0,10 bis 0,15 Th. Chromoxyd; blaue Krystalle werden erhalten, wenn man statt des Chromoxyds Kobaltoxyd nimmt. Die Ingredienzien werden innig gemischt, in eine weite,

flache Schale von unglasirtem Porcellan mit einem Ueberzug von Platin getragen. Die Schale wird nun in eine Kapsel gesetzt, ähnlich, nur kleiner, wie sie bei der Porcellanfabrication gebraucht werden, und dann in einen Porcellanofen gestellt und während eines ganzen Brandes darin gelassen (*Ann. Chim. Phys.* 22, 213). W.7

DREIZEHNTES CAPITEL.

THORIUM.

BERZELIUS. *Pogg.* 16, 385.

Geschichte. BERZELIUS (*Schw.* 21, 25) fand 1815 im Ytterit von Kararfvet, und dem flusssauren Cerium und flusssauren Yttererde - Cerium von Flinbo eine Substanz, die er für eine eigenthümliche Erde hielt, und Thorerde oder Thorine nannte. Später (*Pogg.* 4, 145) überzeugte er sich, dass diese Substanz basisch-phosphorsaure Yttererde sei. 1828 entdeckte BERZELIUS eine andere Erde, die er als eigenthümlich erkannte, genauer untersuchte, und, da sie viele Aehnlichkeit mit der früheren Substanz besitzt, mit demselben Namen belegte. Alle hier folgende Angaben rühren, wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, von BERZELIUS her.

Vorkommen. Als Erde zu 58 Procent im Thorit, einem dem Gadolinit ähnlichen Mineral von der Insel Löv-ön bei Norwegen; auch im Monazit, KERSTEN (*Pogg.* 47, 385), und im Pyrochlor, WÖHLER (*Pogg.* 48, 83).

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge aus Kalium und Fluor-Thorium-Kalium, oder besser aus Kalium und Chlor-Thorium (oder Chlor-Thorium-Kalium) in einer Glasröhre. Die Zersetzung ist mit schwacher Verpuffung verbunden. Es bleibt eine graue Masse, welche mit Wasser nur anfangs Wasserstoffgas entwickelt, und nach Auflösung des Fluor- oder Chlor-Kaliums das Thorium zurücklässt.

Eigenschaften. Dunkel bleigraues schweres Pulver, unter dem Achat eisengraue Farbe und Metallglanz annehmend.

[317]

Verbindungen des Thoriums.

Thorium und Sauerstoff.

Thorerde. ThO.

Thorinerde, Thoriumoxyd, Thorine.

Bildung. Das Thorium, in der Luft nicht bis zum Glühen erhitzt, verbrennt mit ungewöhnlichem Glanze zu schneeweißer ungeschmolzener Thorerde. Körnchen Thorium, die man in die Weingeistflamme fallen lässt, verbrennen mit weißem Feuerschein und scheinen im Augenblicke des Verbrennens ein viel größeres Volum anzunehmen. — Das Thorium löst sich selbst in kochender Salpetersäure nur unbedeutend, aber in längerer Zeit vollständig; es oxydirt sich nicht in kochendem Wasser; es löst sich langsam in kalter, rasch in heißer wässriger Salzsäure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas; dagegen zeigt es in verdünnter Schwefelsäure zwar anfangs starkes Aufbrausen von Wasserstoffgas, doch hört dieses bald auf, und die Auflösung geht dann

zwar vollständig, aber nur sehr langsam vor sich, so dass man durch verdünnte Schwefelsäure die etwa dem Thorium beigemengte Thorerde ausziehen kann; eben so verhält sich die wässrige Flusssäure; wässrige Alkalien sind ohne Wirkung.

Darstellung. Man erwärmt den gepulverten, nicht geglühten Thorit (welcher Thorerde, Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Kieselerde, Manganoxydul, Eisenoxyd, Uranoxyd, Zinnoxid, Bleioxid und Wasser hält) mit Salzsäure, welche damit unter Chlorentwicklung eine Gallerte bildet, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in Salzsäurehaltendem Wasser, fällt aus der von der Kieselerde abfiltrirten Lösung das Zinn und Blei durch Hydrothion, schlägt aus dem Filtrate durch Ammoniak die Thorerde (nebst Alaunerde, Uranoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd) nieder, löst den gut gewaschenen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, dampft die Lösung in gelinder Wärme ab, wo sich die schwefelsaure Thorerde als ein in der Hitze schwer lösliches voluminöses Salz absetzt, gießt, wenn nur wenig Flüssigkeit übrig ist, diese ab, wäscht das zurückbleibende Salz mit kochendem Wasser aus (in kaltem würde es sich lösen), presst es aus und glüht es stark, wo reine Thorerde bleibt. — Die von der schwefelsauren Thorerde abgegossene Flüssigkeit hält noch etwas Thorerde; man concentrirt sie daher durch Abdampfen, neutralisirt sie mit kohlensaurem Kali und versetzt sie mit einer kochend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, wäscht den beim Erkalten entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Thorerde-Kali und von überschüssigem schwefelsauren Kali mit Wasser, welches mit letzterem Salze gesättigt ist, löst ihn dann in warmem Wasser, und schlägt hieraus das Thorerdehydrat durch Ammoniak nieder. Dasselbe liefert beim Glühen, durch Gehalt an Mangan, gelbgefärbte Erde, [318] wovon es nach der ersten Weise durch Schwefelsäure zu befreien ist. — Die Fällung durch Kleeensäure ist minder vollständig.

Eigenschaften. Schneeweiss; von 9,402 spec. Gewicht; wird durch Glühen hart, und schwer fein zu pulvern; vor dem Löthrohr unschmelzbar.

	Berechnung.	
Th	59,6	88,17
O	8	11,53
ThO	67,6	100,00

$$(\text{ThO} = 744,9 + 100 = 844,9. \text{ BERZELIUS.})$$

Die Thorerde wird weder durch Kohle, noch durch Kalium reducirt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Thorerde-Hydrat.* — Man löst die mit kochendem Wasser ausgewaschene schwefelsaure Thorerde in kaltem Wasser, schlägt sie durch Kali nieder und wäscht aus. — Gallertartiger Niederschlag, wie Alaunerdehydrat, aber leicht zusammensinkend; backt, an der Luft getrocknet, zu harten glasigen Klumpen zusammen, trocknet im luftleeren Raume über Vitriolöl zu einem weissen Pulver aus. Verliert sein Wasser bei gelindem Glühen.

b. Mit Säuren zu den *Thorerdesalzen.* — Die geglühte Erde ist in Salz- und Salpeter-Säure ganz unauflöslich; löst sich jedoch in erhitzter Schwefelsäure [nur die durch Glühen des Hydrates erhaltene Erde ist in Säuren unlöslich, die durch Glühen des klee-sauren Salzes erhaltene löst sich langsam in Salzsäure. BERLIN (Pogg. 85, 558). L. 7; das feuchte Hydrat löst sich leicht in Säuren, das trockne sehr langsam. Die Thorerdesalze sind farblos, schmecken rein und stark

zusammenziehend, weder süß noch bitter. Sie verlieren beim Glühen die Säure, wenn sie flüchtig ist, noch leichter, als die Zirkonerdesalze. Die wässrige Lösung von mehreren Thorerdesalzen zersetzt sich beim Kochen, wobei sich eine weiße, feste Rinde an die Wandungen des Glasgefäßes absetzt. Kali oder Ammoniak fällt daraus Thorerdehydrat, welches sich nicht in überschüssigem Alkali löst; auch Hydrothion-Ammoniak fällt Thorerdehydrat. Kohlensaures Ammoniak oder Kali fällt kohlensaure Thorerde, in einem Ueberschuss des kohlensauren Alkali's in der Kälte löslich. — Phosphorsaures Natron fällt phosphorsaure Thorerde in weißen Flocken. — Krystalle von schwefelsaurem Kali, in die Lösung eines Thorerdesalzes gebracht, trüben sie langsam unter Fällung von schwefelsaurem Thorerde-Kali, welches in reinem Wasser löslich ist. — Scheelsaure, molybdänsaure und arsensaure Alkalien und Einfach-Cyaneisenkalium geben einen weißen Niederschlag. Eben so kleesaure Alkalien und freie Kleesäure, selbst wenn das Thorerdesalz viel überschüssige Säure hält.

Thorium und Kohlenstoff.

Kohlensaure Thorerde. — Das Hydrat zieht während des Waschens und Trocknens aus der Luft Kohlensäure an; aus wässrigen Thorerdesalzen schlagen kohlensaure Alkalien [319] unter Entwicklung von Kohlensäure ein basisches Salz nieder, das sich nicht in wässriger Kohlensäure löst.

Thorium und Boron.

Boraxsaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität. Weißer flockiger Niederschlag, nicht in Wasser oder wässriger Boraxsäure löslich.

Thorium und Phosphor.

A. Phosphor-Thorium. — Erhitztes Thorium nimmt den Phosphordampf unter Feuerentwicklung auf. Die dunkelgraue, metallglänzende, graphitähnliche Verbindung verbrennt beim Erhitzen zu phosphorsaurer Thorerde; sie wird nicht von Wasser angegriffen.

B. Phosphorsaure Thorerde. — Weißer flockiger Niederschlag, vor dem Löthrohr sehr schwierig schmelzbar, in Wasser oder wässriger Phosphorsäure unauflöslich.

Thorium und Schwefel.

A. Schwefel-Thorium. — Mit Schwefel gemengtes Thorium verbindet sich beim Erhitzen erst dann mit dem Schwefel, wenn er verdampft ist, und verbrennt darin mit fast so lebhaftem Lichte, wie in der Luft. — Gelbes Pulver, welches beim Zusammendrücken Glanz, aber keinen metallischen, annimmt. Lässt, in einer lufthaltigen Glasröhre erhitzt, ohne lebhaftes Verbrennen, Schwefel sublimiren, während Thorerde bleibt. Verändert sich nicht in kalter Salpeter-Salzsäure; löst sich in erhitzter unter Salpetergas-Entwicklung als schwefelsaure Thorerde; wird von Salpetersäure schwach angegriffen; entwickelt,

mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, blofs anfangs etwas Hydrothion, löst sich aber nicht merklich auf, selbst in der Wärme.

B. Schwefelsaure Thorerde. — **a. Basisch.** — Man fällt die wässrige Lösung von b durch eine unzureichende Menge von Ammoniak. Der gallertartige durchscheinende Niederschlag tritt an das Auswaschwasser um so mehr Schwefelsäure ab, sich zum Theil in Thorerdehydrat verwandelnd, je länger man das Auswaschen fortsetzt, so dass er nach kurzem Auswaschen auf 100 Erde 23,4, nach längerem 17,2 Schwefelsäure hält.

b. Einfach. — Man digerirt die geglühte Thorerde, nachdem sie fein zerrieben ist, mit einem Gemisch aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser mehrere Stunden lang, bis letzteres verdampft ist, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch gelindes Erhitzen. Das zurückbleibende Salz sieht erdartig aus. — Es wird, mit überschüssigem Kalium in einem Tiegel gemengt und erhitzt, unter heftiger Verpuffung und lebhaftem Erglühen des Tiegels, wobei das [320] überschüssige Kalium verdampft und mit Flamme verbrennt, in Schwefelkalium und Thorerde zersetzt.

	Trocken.		BERZELIUS.
ThO	67,6	62,82	62,77
SO ³	40	37,18	37,23
ThO,SO ³	107,6	100,00	100,00

Es löst sich leicht in kaltem Wasser, wenn es sogleich mit gröfseren Mengen desselben zusammengebracht wird; dagegen langsam, wenn man es mit wenig übergießt, weil dann Erhitzung eintritt. — Beim Abdampfen der Lösung in der Hitze scheidet sich zweifach-gewässertes Salz ab, beim kalten Verdunsten krystallisirt fünffach-gewässertes.

α. Zweifach-gewässertes. — Setzt sich beim Abdampfen der Lösung über 20° oder beim Erhitzen der in der Kälte gesättigten Lösung bis zum Kochen als eine aus zarten biegsamen Nadeln bestehende schneeweiße wollige Masse ab, kaum in heifsem, langsam, aber vollständig, in kaltem Wasser löslich.

β. Fünffach-gewässertes. — Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung (auch wenn diese überschüssige Schwefelsäure hält, welche dann fast rein in der Mutterlauge zurückbleibt) in wasserhellen Rhomboedern, welche unter + 15° luftbeständig sind, aber in wärmerer trockner Luft unter Verlust von 3 At. Wasser (die bei 60° vollständig entweichen) milchweifs werden, ohne zu zerfallen. Löst sich in ganzen Krystallen langsam, als Pulver schneller und ziemlich reichlich in kaltem Wasser; wird in heifsem Wasser undurchsichtig durch Bildung von α, und lässt ein Skelett von der Form der Krystalle. — Aus der kalten wässrigen Lösung fällt beim Erhitzen das Salz α fast vollständig nieder, jedoch bei Gegenwart anderer schwefelsauren Salze, welche damit ein Doppelsalz bilden, fast gar nicht; die durch Erhitzen getrübbte Lösung klärt sich wieder beim Erkalten. Weingeist schlägt aus der wässrigen Lösung in der Kälte das fünffach-, in der Hitze das zweifach-gewässerte Salz nieder.

	Krystallisirt.			Krystallisirt.	
ThO	67,6	53,82	ThO	67,6	44,30
SO ³	40	31,85	SO ³	40	26,21
2 HO	18	14,33	5 HO	45	29,49
ThO,SO ³ + 2 Aq	125,6	100,00	ThO,SO ³ + 5 Aq	152,6	100,00

c. *Saures*. — Erhitzt man 100 Th. Salz b mit Vitriolöl über der Weingeistlampe, bis sich keine Schwefelsäure mehr entwickelt, so bleiben ungefähr 119,77 Th. saures Salz (auf 1 At. Erde ungefähr $1\frac{1}{2}$ At. Säure).

Thorium und Brom.

Gewässertes Brom-Thorium oder *hydrobromsaure Thorerde*. — Die Lösung des Thorerdehydrats in überschüssiger [321] wässriger Hydrobromsäure lässt beim kalten Verdunsten ein zähes Gummi, welches sich durch Zersetzung der überschüssigen Säure (und Bildung von hydrobromiger) tief brandgelb färbt.

Thorium und Chlor.

A. *Chlor-Thorium*. — Man verkohlt im bedeckten Tiegel ein Gemenge von Thorerde und Zucker, und glüht die kohlige Masse in einem Porcellanrohre unter Hindurchleiten von trockenem Chlorgas; die Zersetzung erfolgt sehr langsam; das meiste Chlorthorium setzt sich als eine weiße, halbgeschmolzene, krystallische Masse gleich da an, wo die Röhre aufhört zu glühen, und liefert bei nochmaliger Sublimation farblose, glänzende Krystalle. Das Chlorthorium wird durch Kalium unter schwacher Verpuffung und geringer Feuerentwicklung zersetzt.

Gewässertes Chlorthorium oder *salzsaure Thorerde*. — Das Chlorthorium löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und zerfließt an der Luft. — Das Thorerdehydrat löst sich leicht in wässriger Salzsäure; die abgedampfte Auflösung gesteht, besonders wenn sie überschüssige Säure hält, wodurch das Salz weniger löslich wird, beim Erkalten zu einer strahligen Masse; sie lässt, bei gelinder Wärme verdunstet, eine zerfließliche Salzmasse, welche auch in trockner Luft weder krystallisiert, noch eintrocknet, und welche bei stärkerer Hitze alle Salzsäure verliert und Thorerde lässt. Die wässrige Lösung trübt und zersetzt sich nicht beim Kochen. Das Salz löst sich auch in concentrirter Salzsäure (Unterschied von Zirkonerde), wiewohl schwieriger als in Wasser. — Sowohl das trockne, als das gewässerte Chlorthorium löst sich vollständig in Weingeist.

B. *Chlorthorium-Thorerde*. — Bei der Darstellung des Chlorthoriums geht mit dem Chlorgase ein weißer Nebel über, der sich in der Vorlage als ein amorpher weißer Ueberzug absetzt. Hieraus zieht Wasser Chlorthorium, während Thorerde bleibt, die erst beim Trocknen der Vorlage sichtbar wird.

Thorium und Fluor.

Fluor-Thorium. — Man behandelt Thorerdehydrat mit überschüssiger wässriger Flusssäure. Das Fluorthorium setzt sich als ein unauflösliches weißes schweres Pulver ab. Die davon abgegossene überschüssige Flusssäure hält fast nichts gelöst. — Das Fluor-Thorium ist durch Glühen nicht, durch Kalium sehr unvollständig zersetzbar.

Thorium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Thorerde*. — Die Auflösung trocknet [322] im verschlossenen Raume mit Vitriolöl zu einer krystallischen Salzmasse ein; beim Verdunsten an der Luft liefert sie einen dicken Syrup; das Salz ist leicht in Wasser und Weingeist löslich; die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Kochen.

B. *Kohlensaures Thorerde-Ammoniak*. — Das Thorerdehydrat, die kohlensaure Thorerde und ihre basischen Salze lösen sich in verdünntem kohlensauren Ammoniak wenig, in concentrirtem ziemlich reichlich auf. Erhitzt man die Lösung in einer verschlossenen Flasche bis zu 60°, so trübt sie sich durch Abscheidung von Thorerde, die sich beim Erkalten langsam wieder auflöst. Aetzendes Ammoniak trübt die Flüssigkeit nicht, sondern klärt sie, wenn sie durch anfangende Fällung getrübt ist.

Thorium und Kalium.

Die Thorerde lässt sich mit ätzendem und kohlensaurem Kali oder Natron durch Zusammenschmelzen nicht vereinigen. Die mit Alkali geglühte Masse zerfällt bei der Behandlung mit Wasser zu einer weissen Milch, und die zertheilte Erde geht, gleich der Titansäure, beim Waschen durchs Filter, ausser bei Zusatz von Salzsäure oder Salmiak. Die Thorerde wird durch das Glühen mit Alkalien nicht in Salzsäure oder Salpetersäure löslich.

A. *Kohlensaures Thorerde-Kali*. — Die gewässerte oder kohlensaure, nicht die geglühte, Thorerde löst sich wenig in verdünntem, ziemlich reichlich in concentrirtem kohlensauren Kali.

B. *Schwefelsaures Thorerde-Kali*. — 1. Bringt man in wässrige schwefelsaure Thorerde krystallisirtes schwefelsaures Kali, so trübt sich die Flüssigkeit allmählig, und setzt das Doppelsalz als weisses Krystallmehl ab. Ist die Lösung neutral und concentrirt, so wird nicht alle schwefelsaure Thorerde gefällt, weil sich das schwefelsaure Kali mit dem Doppelsalz bedeckt; fügt man dagegen zu wässriger schwefelsaurer Thorerde die kochende gesättigte Lösung des schwefelsauren Kali's, so lange noch Trübung eintritt, so tritt die Fällung beim Erkalten vollständig ein, so dass die Flüssigkeit, selbst wenn sie freie Säure hält, frei von Erde ist; doch ist das Doppelsalz mit Krystallen des schwefelsauren Kali's gemengt. — 2. Man erhält auch das Salz durch glühendes Schmelzen von Thorerde mit doppelt-schwefelsaurem Kali. — Das Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung bei freiwilligem Verdunsten oder beim Erkalten der heissen Lösung in luftbeständigen, wasserhellen rectangulären Säulen, welche bei gelinder Erwärmung unter Verlust sämmtlichen Krystallwassers milchweiss werden. Löst sich langsam in kaltem Wasser, leicht und reichlich in heissem; löst sich nicht in Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist (Unterschied von Yttererde). Die wässrige Lösung, längere Zeit in einem Platingefäss gekocht, setzt ein nicht in Wasser lösliches *basisches Salz* ab, während zweifach-schwefelsaures Kali gelöst bleibt, [323] doch geht die Zersetzung nur bis zu einem gewissen Punkte. Es löst sich leicht in wässrigen Säuren (Unterschied von Zirkonerde), nicht in Weingeist. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali lässt es sich nicht zusammenschmelzen.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.
KO	47,2	23,16	23,41
ThO	67,6	33,17	33,08
2 SO ³	80	39,25	38,95
HO	9	4,42	4,56
KO,SO ³ + ThO,SO ³ + Aq	203,8	100,00	100,00

C. *Brom-Thorium-Kalium*. — Durch Zusammenbringen von hydrobromsaurer Thorerde mit Brom-Kalium. WEISS.

D. *Chlor-Thorium-Kalium*. — Man trocknet das Gemisch aus wässriger salzsaurer Thorerde und salzsaurem Kali in einem Strome von salzsaurem Gas aus, und glüht es darin, wobei sich nur wenig Chlor-Thorium sublimirt, und wenig durch noch zurückgehaltenes Wasser zersetzt wird. — In Verbindung mit Wasser, oder als *salzsaures Thorerde-Kali* krystallisirt es unregelmässig. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, und fast zerfließlich.

E. *Fluor-Thorium-Kalium*. — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Thorerdesalzes mit flusssaurem Kali oder mit einem andern Kalisalze und freier Flusssäure als weißes Pulver nieder. Zersetzt sich nicht beim Glühen; wird durch Kalium unter schwacher Verpuffung, aber ohne Feuerentwicklung zersetzt; löst sich nicht in Wasser.

F. *Salpetersaures Thorerde-Kali*. — Schiefst nach dem Verdunsten an der Luft bis zur Syrupdicke gänzlich zu einer strahligen Masse an. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Thorium und Natrium.

Die Thorerde löst sich vor dem Löthrohre nicht in kohlensaurem Natron; sie löst sich sehr langsam in Borax oder Phosphorsalz; die mit Erde gesättigte Kugel wird beim Erkalten milchweiß; die minder gesättigte bleibt klar, und lässt sich auch durch stoffweises Blasen nicht trüb machen.

Z I R K O N I U M.

KLAPROTH. Zirkonerde. Dessen *Beiträge* 1, 203 u. 227.

GUYTON-MORVEAU. Zirkonerde. *Ann. Chim.* 21, 72.

VAUQUELIN. Zirkonerde. *Ann. Chim.* 22, 179.

BERZELIUS. Zirkonerde. *Schw.* 21, 40. — Zirkonium und Zirkonerde. *Pogg.* 4, 117.

PFAFF. Zirkonerde. *Schw.* 23, 102.

CHEVREUL. Zirkonerde. *Ann. Chim. Phys.* 13, 245; auch *Schw.* 29, 144.

Geschichte. Klaproth entdeckte 1789 die Zirkonerde, Berzelius stellte hieraus 1824 das Zirkonium dar und lehrte seine chemischen Verhältnisse genauer kennen.

Vorkommen. Selten. Findet sich als Oxyd mit Kieselerde verbunden im Zirkon (und Hyacinth) und im Eudialyt, mit Titansäure im Polymignyt, Aeschinit und Oerstedt, und mit Tantalsäure (zu 3 Proc.) im Fergusonit.

Gmelin, *Chemie*. B. II. 5. A.

Darstellung. In einem $\frac{1}{4}$ Zoll weiten, $\frac{5}{4}$ Zoll langen, am einen Ende verschlossenen eisernen Rohr, welches sich in einem nicht viel größeren Platintiegel über der Argand'schen Weingeistlampe befindet und mit einem Deckel verschlossen ist, erhitzt man ein schichtweises Gemenge von gepulvertem und durch Erhitzen getrocknetem Fluor-Zirkonium-Kalium und von Kalium, unter öfterem Umrühren mit einem Stahldraht, erst gelinde, dann bis zum anfangenden Glühen, wobei, wenn die Fluorverbindung ganz trocken ist, die Reduction ohne alle Feuerentwicklung und ohne alles Geräusch erfolgt. Statt des eisernen Rohrs dient auch ein gläsernes; doch wird dann Silicium reducirt, welches beim Erkalten der Röhre abspringt und das Zirkonium verunreinigt. Man weicht die erkaltete Masse mit Wasser auf, wobei sich wenig Wasserstoffgas entwickelt und sich das Zirkonium abscheidet. Man wäscht dieses mit kaltem Wasser, und digerirt es, um es vom beigemengten Zirkonerdehydrat zu befreien, welches entsteht, indem das aus dem übrigen Kalium durch das Wasser erzeugte Kali das übrige Fluorsiliciumkalium zersetzt, noch feucht 6 Stunden lang bei 40 bis 50° mit einem Gemisch von Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen, wobei sich, durch schwache Einwirkung auf das Zirkonium, etwas Wasserstoffgas entwickelt. Hierauf filtrirt man, und wäscht das auf dem Filter bleibende Zirkonium zuerst mit Salmiak-haltigem Wasser, dann mit Weingeist aus. (Beim Auswaschen mit reinem Wasser würde alles Zirkonium in einem höchst fein vertheilten Zustande mit dem Wasser durch das Filter gehen.) [325] BERZELIUS. — Die früheren Versuche von H. DAVY (*Gilb.* 32, 392), Zirkonium zu erhalten, gaben minder genügende Resultate.

BEQUEREL (*Ann. Phys. Chim.* 48, 337) brachte in die Röhre b (*App.* 8) eine concentrirte Lösung von Chlorzirkonium, mit wenig Chloreisen versetzt (ohne dieses erfolgt keine Reduction), füllte Röhre a und Schale c mit Kochsalzlösung, und liefs in Röhre a die positive, in b die negative Elektrode einer 30paarigen Volta'schen Säule treten. Der negative Platindraht wurde zuerst grau, und bedeckte sich nach 24 Stunden mit stahlgrauen 4seitigen Tafeln zuerst von eisenhaltigem, dann von reinem Zirkonium. Dieselben gaben unter dem Hammer leicht nach, oxydirten sich aber rasch zu weißer Masse, nicht blofs an der Luft, sondern auch in der Flüssigkeit, in der sie erzeugt wurden, unter Wasserstoffgasentwicklung, sobald der elektrische Strom unterbrochen wurde. Diese leichte Oxydirbarkeit sucht BEQUEREL aus einer Spur beigemengten Eisens zu erklären.

Eigenschaften. Schwarzes, der Kohle ähnliches, zusammengebackenes Pulver, welches sich mit dem Polirstahl zu dünnen, glänzenden, graphitähnlichen Schuppen von grauer Farbe und einigem Metallglanz zusammendrücken lässt; jedoch leiten diese Schuppen nicht den Strom der hydroelektrischen Kette. Das Zirkonium lässt sich im luftleeren Raume oder im Wasserstoffgas ohne Schmelzung oder andere Veränderung bis zum Schmelzpunkte des Glases erhitzen (wenn ihm Zirkonerdehydrat beigemengt ist, so zeigt es hierbei ein Erglühen, indem es den Sauerstoff des Hydratwassers aufnimmt). Im ungeglühten Zustande vertheilt es sich so zart in Wasser, dass es durch das Filter hindurchgeht; Zusatz von Salzsäure, Salzen u. s. w. bewirkt dann augenblicklich dessen Vereinigung zu größeren Flocken; in der Ruhe, besonders beim Erwärmen, setzt sich das Zirkonium ebenfalls aus dem Wasser nieder, jedoch langsam. BERZELIUS.

*Verbindungen des Zirkoniums.**Zirkonium und Sauerstoff.**Zirkonerde. ZrO .**Zirkoniumoxyd, Hyacintherde, Zirkone.*

Bildung. 1. Das Zirkonium entzündet sich an der Luft weit unter der Glühhitze, und verglimmt mit starker Lichtentwicklung, aber ruhig, zu weißer Zirkonerde, frei von Kali. Ist Zirkonerdehydrat beigemischt, so erfolgt die Verbrennung mit einer Art Explosion und mit Herumschleudern; ist Kohle beigemischt, so wird diese von der Erde so eingehüllt, dass sie nicht verbrennt und die Erde nicht recht weiß erhalten wird. Das im luftleeren Raum geglühte Zirkonium, gleich nach dem Erkalten an die Luft ausgeschüttet, erhitzt sich bis zur Entzündung; lässt man es aber nach dem Glühen zuerst in einer engen Röhre mit Luft in Berührung, so entzündet es sich weder so, noch beim nachherigen Ausschütten. — 2. Mit den Hydraten der fixen Alkalien und der Zirkonerde, dessgl. mit wasserhaltigem Borax verpufft das Zirkonium beim Erhitzen, den Sauerstoff des Wassers aufnehmend. Beim Erhitzen mit kohlen-saurem Kali oder Natron nimmt es unter schwacher Feuerentwicklung den Sauerstoff der Kohlensäure auf. Es zersetzt chlorsaures und salpetersaures Kali erst in der Glühhitze; [326] mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, jedoch ohne Verpuffung. — 3. Salpetersalzsäure, Vitriolöl und concentrirte Salzsäure oxydiren das Zirkonium nur in der Siedhitze und nur langsam, letztere unter Wasserstoffgasentwicklung; Flusssäure löst es schon in der Kälte unter Wasserstoffgasentwicklung; mit Heftigkeit auflösend wirkt ein Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure. **BERZELIUS.**

Darstellung. Der (aus Kieselerde, Zirkonerde und sehr wenig Eisenoxyd bestehende) Zirkon oder Hyacinth muss sehr fein gepulvert werden; durch Digeriren mit Salzsäure kann man ihm einen Theil des Eisenoxys entziehen. Da der Zirkon häufig mit Spinell, Granat u. s. w. gemengt vorkommt, so glühe man ihn, wodurch er seine Farbe verliert, die andern Edelsteine nicht, und lese die entfärbten Zirkonkrystalle aus. **BERZELIUS.** — Hierauf folgt das Aufschließen, dann die weitere Behandlung des Zirkons.

a. Aufschließen des Zirkons. — 1. **KLAPROTH** und **BERZELIUS** schmelzen ihn mit 4 bis 5, **CHEVREUL** und **DUBOIS** u. **SILVEIRA** mit 2 Th. Kalihydrat gelinde 1 bis 2 Stunden lang im Silbertiegel. Die erkaltete Masse zieht man so lange mit heißem Wasser aus, als dieses noch kiesel-saures Kali aufnimmt; es bleibt ungelöstes kiesel-saures Zirkonerde-Kali (a, 1), mit Eisenoxyd gemengt. — 2. **BERZELIUS** glüht ein Gemenge von 1 Th. Zirkon und 3 kohlen-saurem Kali gelinde im Platintiegel, legt mehrmals nach einander in kleinen Antheilen mitten in die Masse, so dass es den Tiegel nicht berührt, Natronhydrat, welches schmilzt und in die poröse Masse dringt. Hierdurch wird das Spritzen vermieden, welches sonst das Hydrat durch die Wasserdampfentwicklung veranlasst. Hierauf setzt er den bedeckten Tiegel $\frac{3}{4}$ Stunden lang der anfangenden Weißglüh-hitze aus. — 3. **WÖHLER** (*Berzelius Lehrb.* 2, 391) füllt ein inniges Gemenge von 1 Th. Zirkonpulver und 4 trockenem kohlen-sauren Natron in einen Platintiegel, setzt diesen bedeckt in einen irdenen Tiegel, dessen Boden,

um das Ankleben zu verhindern, mit Bittererde bestreut ist, und glüht $\frac{1}{2}$ Stunde heftig im Windofen. Die Masse ist geschmolzen und völlig aufgeschlossen. — 4. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 362; auch *Ann. Pharm.* 5, 246) schmelzt 1 Th. Zirkon mit 3 Th. Natronhydrat bei gelinderer Hitze im Silbertiegel oder mit 3 Th. trockenem kohlensauren Natron bei heftiger Hitze im Platintiegel. Er zieht das Natron vor, weil das Kali mit der Zirkonerde schwierig zu zersetzende Doppelsalze erzeugt. Er vertheilt die Masse in sehr viel kaltem Wasser, decanthirt die Lösung und entfernt durch wiederholtes Waschen mit Wasser mittelst der Decanthalion den grösseren Theil des Natrons und der Kieselerde. — 5. BERTHIER schmelzt den Zirkon zuerst mit 2 Th. Natronhydrat gelinde im Silbertiegel, und setzt dann die Masse im Kohlentiegel der Weisglühhitze [327] aus. — 6. BERTHIER schmelzt ein Gemenge von 1 Th. Zirkon und 2 kohlensaurem Natron im Silbertiegel, pulvert die erkaltete Masse, mengt sie mit 1 Th. Schwefel (auf 1 Zirkon) und glüht das Gemenge in einem Kohlentiegel, so dass die Masse einige Zeit teigig fließt. Er pulvert nach dem Erkalten die röthlichgraue, blasige, etwas krystallische Masse, vertheilt sie in einer grossen Menge, durch Auskochen von Luft befreiten, Wassers, und decanthirt die Flüssigkeit, welche Schwefelnatrium nebst Schwefeleisen hält. Die Umwandlung des Eisenoxys in Schwefeleisen erleichtert die Scheidung des Eisens von der Zirkonerde, s. u. — 7. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 192) schmelzt ein Gemenge von 10 Th. Zirkon, 3,3 Th. Quarz, 11,1 Th. Marmor im Kohlentiegel mittelst des Gebläses. Das Eisen wird reducirt und kann mittelst des Hammers von der steinigen Masse gesondert werden. — Auch mit 2,4 Th. Bleiglätte schmilzt 1 Th. Zirkon gut zusammen. — 8. WÖHLER (*Pogg.* 48, 94) schlägt vor, über ein Gemenge von Zirkonpulver und Kohle in einer glühenden Röhre von Porcellan oder strengflüssigem Glas Chlorgas zu leiten, wo sich das Chlorsilicium verflüchtigt und das Chlorzirkonium, mit Zirkonerde verbunden und völlig in Salzsäure löslich, sublimirt.

b. Weitere Behandlung der aufgeschlossenen Masse. —

1. KLAPROTH löst das Pulver (a, 1) in verdünnter, längere Zeit damit zu erhitzender Salzsäure, und schlägt aus der vom etwa ungelöst gebliebenen Zirkon abfiltrirten Auflösung das Zirkonerdehydrat (mit Eisenoxydhydrat verunreinigt) durch Kali nieder. — 2. CHEVREUL macht einen Teig aus dem Pulver (a, 1) und aus concentrirter Salzsäure, füllt denselben in eine lange, sich unten zuspitzende Glasröhre, und lässt durch denselben so lange concentrirte Salzsäure hindurchlaufen, bis das Abfließende nicht mehr durch Hydrothion geschwärzt wird, also kein Silber vom Tiegel mehr enthält, und bis es mit Hydrothion-Ammoniak einen rein weissen Niederschlag von Zirkonerdehydrat gibt, also eisenfrei ist. (Die ablaufende Salzsäure hält etwas Zirkonerde gelöst. BERZELIUS.) Die jetzt in der Röhre bleibende salzsaure Zirkonerde wird in Wasser gelöst, worauf filtrirt und das Zirkonerdehydrat durch Ammoniak gefällt wird. — Auch kann man nach BERZELIUS die eisenhaltige saure salzsaure Zirkonerde zum Krystallisiren abdampfen, und den Krystallen durch concentrirte Salzsäure, worin sie sich nur wenig lösen, das Eisenoxyd entziehen, dann die Krystalle in Wasser lösen und die Auflösung durch Ammoniak fällen. — 3. DUBOIS u. SILVEIRA

(*Ann. Chim. Phys.* 14, 111; auch *N. Tr.* 5, 2, 439) dampfen die salzsaure Auflösung von (a, 1) behutsam zur Trockne ab, nehmen den Rückstand in salzgesäuertem Wasser auf, wo die Kieselerde bleibt, schlagen aus dem Filtrat Zirkonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak nieder, kochen den wohlausgewaschenen Niederschlag mit wässriger Kleesäure, [328] trennen durch Filtriren und Auswaschen das aufgelöste kleesäure Eisenoxyd von der unlöslichen kleesäuren Zirkonerde, und glühen letztere entweder, um reine Erde, oder zersetzen sie durch Kali, um ihr Hydrat zu erhalten. 4. BERZELIUS verdünnt die salzsaure Lösung von (a, 1) mit Wasser, und kocht sie $\frac{1}{4}$ Stunde lang, wo eisenfreie basisch-salzsaure Zirkonerde niederfällt, durch Glühen oder Alkali von der Säure zu befreien. — 5. Oder er sättigt die neutrale salzsaure Auflösung mit einfach-schwefelsaurem Kali, wo basisch-schwefelsaures Zirkonerdekali niederfällt, welches mit einer gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's ausgewaschen, dann durch Digestion mit wässrigem Kali zu Zirkonerdehydrat zersetzt wird, welches man wäscht und trocknet. Die durch das schwefelsaure Kali gefällte Flüssigkeit hält neben dem Eisenoxyd noch etwas Zirkonerde: man kann beide durch Kali fällen, den Niederschlag in wenig Salzsäure lösen und hieraus wieder durch schwefelsaures Kali Zirkonerde niederschlagen. — 6. BERZELIUS löst die geglühte Masse (a, 2) nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure, filtrirt vom unzersetzten Zirkon ab, dampft das Filtrat beinahe bis zur Trockne ab, verdünnt mit Wasser, filtrirt, um die Kieselerde zu scheiden, fällt durch Ammoniak, löst das so erhaltene Gemenge von Zirkonerde- und Eisenoxyd-Hydrat in Weinsäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, fügt der klaren Lösung Zweifach-Hydrothion-Ammoniak hinzu, welches das Eisen als Hydrothion-Eisenoxydul fällt, lässt dieses in einer verstopften Flasche an einem warmen Orte sich setzen, gießt die meiste Flüssigkeit ab, und filtrirt die übrige, ohne das Hydrothion-Eisenoxydul auszuwaschen, da sich sonst wieder Eisen mittheilen kann, dampft das Filtrat ab und glüht, bis weiße Zirkonerde übrig ist. — 7. BERTHIER behandelt den in Wasser unlöslichen Rückstand (a, 4) mit kalter, mäfsig starker Salzsäure, fügt Wasser hinzu, wo sich meistens Alles löst, dampft ab, scheidet die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kieselerde, verdünnt sie mit viel Wasser, und sättigt sie mit Hydrothiongas. Bewirkt dieses einen Niederschlag von Schwefelkupfer, welches vom angewandten Silberblegel herrührt, so ist Filtration nöthig. Hierauf fällt er durch überschüssiges Ammoniak ein Gemenge von Zirkonerdehydrat mit Hydrothion-Eisenoxydul, welches, durch Subsidiren in einer verschlossenen Flasche und Decanthiren von der Flüssigkeit getrennt, sogleich mit soviel wässriger schwefeliger Säure übergossen wird, dass sie ihren Geruch behält. Diese löst alles Eisen zu schwefligsaurem Eisenoxydul. Das völlig weifs zurückbleibende Zirkonerdehydrat wird mit Wasser gewaschen. Die im Ueberschuss angewandte schweflige Säure löst neben dem Eisen ein wenig Zirkonerde, welche jedoch beim Kochen bis zur Verjagung der schwefligen Säure vollständig und ganz eisenfrei niederfällt. — 8. BERTHIER zieht aus dem durch Wasser vom Schwefelnatrium und Schwefeleisen befreiten Rückstand (a, 6) durch [329] wenig Salzsäure alles übrige Eisen nebst wenig Zirkonerde aus, worauf die rückständige Zirkonerde blofs noch von der Kieselerde zu scheiden ist. Aus der salzsauren Eisen-haltenden Flüssigkeit lässt sich durch behutsam

zugefügtes kohlensaures Ammoniak oder Natron die wenige Zirkonerde eisenfrei fällen, weil das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit enthalten ist.

[SCHEERER (*Pogg.* 59, 48) schmelzt den Zirkon mit der vierfachen Menge dem Gewichte nach an kohlensaurem Natron und digerirt die Masse mit reinem Wasser. Das Wasser löst kieselsaures und überschüssiges kohlensaures Natron auf, und lässt eine schwere weiße unlösliche Verbindung von Zirkonerde und Natron zurück, nebst einigen Flocken von Eisenoxyd, Manganoxyd und andern fremden Beimischungen, die sich beim Schütteln in der Flüssigkeit vertheilen. Die darüberstehende Flüssigkeit mit soviel von den Verunreinigungen, als möglich, wird abgegossen, neues Wasser hinzugefügt und diese Behandlung so oft wiederholt, bis nur noch das schwere weiße Pulver zurückbleibt. Dieses wird, wenn es nöthig ist, auf einem Filter ausgewaschen; dies darf jedoch nicht zu lange fortgesetzt werden, da das Waschwasser allmählig zersetzend einwirkt, indem Zirkonerde in dem unlöslichen Zustande durch das Filter geht. Beim Uebergießen mit Salzsäure erhitzt sich das Salz und schwillt bedeutend an, doch ohne Gasentwicklung. Durch hinzugefügtes Wasser wird die angeschwollene Masse vollkommen klar aufgelöst und aus der Lösung fällt Ammoniak schneeweisses Zirkonerdehydrat. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, bis es frei von der daranhängenden Flüssigkeit ist. W.]

Das bei mehreren dieser Weisen erhaltene Hydrat wird durch Glühen zu reiner Erde.

Eigenschaften. Weisses, rauh anzuführendes Pulver; Glas ritzend (nach dem Glühen des nicht gepulverten Hydrats in harten Stücken, BERTHIER). Schmilzt im Essenfeuer unvollkommen zu einer grauen porcellanartigen Masse, von 4,35 spec. Gew., die am Stahl Funken gibt und das härteste Glas (nach H. DAVY sogar Bergkrystall) ritzt. VAUQUELIN. Nach BERZELIUS ist die reine Zirkonerde nicht schmelzbar, nur die kalihaltende. Gibt vor dem Löthrohr ein ungewöhnlich blendendes Licht. BERZELIUS. Geruch- und geschmack-los.

	Berechnung.		BERZELIUS.
Zr	22,4	73,68	73,686
O	8	26,32	26,314
ZrO	30,4	100,00	100,000

$$(\text{Zr}^{2\text{O}^3} = 2 \cdot 420,2 + 3 \cdot 100 = 1140,4. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. Durch Kohle und Chlor zugleich. Durch Elektricität bei Gegenwart von Quecksilber, Kalium oder Natrium? durch Kalium in der Weisglühhitze?

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Zirkonerdehydrat.* — *Darstellung.* s. die der Erde. — Im frischgefällten Zustande weiße, voluminöse, halb gallertartige, beim Trocknen zusammenschrumpfende, gelblich, glänzend, durchscheinend und gummiartig werdende Masse von muschligen Bruche. VAUQUELIN.

	Berechnung.		BERZELIUS.	H. DAVY.	KLAPROTH.
2 ZrO	60,8	87,11	87,11	80	66,7
HO	9	12,89	12,89	20	33,3
2 ZrO,HO	69,8	100,00	100,00	100	100,0

Das Wasser entwickelt sich weit unter der Glühhitze; erhitzt man dann, nachdem alles Wasser entwichen ist, bis zum anfangenden

Glühen, so tritt das zuerst von H. DAVY bemerkte Erglimmen ein (1, 101). Vor dem Erglimmen soll sich nach CHEVREUL eine vorübergehende Schwärzung einstellen.

b. Mit Säuren zu *Zirkonerdesalzen*. Die Affinität der Säuren zu der Erde ist sehr gering. Zirkonerde, welche bis zum Erglimmen erhitzt worden ist, löst sich in keiner Säure, außer in Schwefelsäure, wenn man sie fein gepulvert mit einem Gemisch aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser langsam bis zum Verdampfen des Wassers und der überschüssigen Säure erhitzt, wo in Wasser lösliche schwefelsaure Zirkonerde bleibt; das kalt gefällte und kalt gewaschene Zirkonerdehydrat und die kalt gefällte kohlensaure Zirkonerde lösen sich leicht in Säuren; ist jedoch das Hydrat [330] heifs gefällt, oder mit kochendem Wasser gewaschen, so löst es sich blofs in concentrirten Säuren und blofs bei längerer Behandlung in der Hitze. Das Hydrat löst sich nicht in kochenden Ammoniaksalzen [oder in kohlensauen Alkalien, selbst nicht in frisch gefälltem Zustande. HERMANN. W.] BERZELIUS. Die in Wasser löslichen Salze zeigen einen starken, rein zusammenziehend sauren Geschmack, so wie sie auch Lackmus röthen. Im Feuer verlieren sie ihre Säure, wenn diese in der Hitze verdampfbar oder zersetzbar ist. Aus den Zirkonerdesalzen fallen: Reine Alkalien und Hydrothion-Alkalien (diese unter Freiwerden des Hydrothions), so wie die bis jetzt betrachteten Erden, VAUQUELIN (die Thorerde vielleicht ausgenommen): Zirkonerdehydrat, welches sich im Ueberschuss der Alkalien nicht wieder löst [und eine kleine Menge Alkali enthält und hartnäckig zurück hält. HERMANN. W.] — kohlensaure Alkalien, auch kohlensaurer Kalk, v. KOBELL: kohlensaure Zirkonerde, welche sich im überschüssigen einfach- oder zweifach-kohlensauen Ammoniak, Kali oder Natron wieder löst, besonders wenn man das Zirkonerdesalz nach und nach zu dem überschüssigen kohlensauen Alkali fügt und schüttelt [wird ein kohlensaures Alkali zu einer neutralen Zirkonerdelösung gesetzt, so bewirken die ersten Tropfen die Bildung eines löslichen basischen Salzes; ein fernerer Zusatz fällt eine unlösliche basische Verbindung unter Kohlensäureentwicklung; dieses basische Salz löst sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, indem zweifach kohlensaures Salz entsteht; ähnlich verhalten sich schweflige saure Alkalien. HERMANN (Ann. Pharm. 52, 240). W.] — Phosphorsäure und phosphorsaures Natron: weisse, phosphorsaure Zirkonerde; — concentrirtes schwefelsaures Kali nach einiger Zeit, auch bei Säureüberschuss: basisch-schwefelsaures Zirkonerde-Kali, nach der Fällung in der Kälte in viel Salzsäure löslich, nach der heifsen Fällung kaum (schwefelsaures Natron bewirkt keine solche Fällung; schwefelsaures Ammoniak nur zuweilen, da der hierdurch erzeugte Niederschlag leichter in Wasser und Säuren löslich ist), BERZELIUS; — Kleesäure: flockige, kleesaure Zirkonerde, in viel Salzsäure löslich, VAUQUELIN, H. ROSE (nach PFAFF fällt kleesaures Ammoniak die salzsaure, nicht die schwefelsaure Zirkonerde); — weinsaure Alkalien: weisse weinsaure Zirkonerde, in Kali löslich; — bernstein- und benzoe-saure Alkalien: weisse bernstein- und benzoe-saure Zirkonerde; — Galläpfeltinctur: einen reichlichen weissen, VAUQUELIN, gelben, BERZELIUS, und bei Concentration der Flüssigkeit gallertartigen, CHEVREUL, nach VAUQUELIN in überschüssiger Tinctur löslichen Niederschlag. — Die Zirkonerdesalze werden nicht gefällt durch Zink oder Zinn, PFAFF; durch Schwefelsäure, wofern nicht Kali zugegen ist, BERZELIUS; durch Zitronensäure

und zitronsaure Alkalien, selbst nicht beim Erhitzen. **BERZELIUS**, und durch Anderthalb-Cyaneisenkallium. Auch Einfach-Cyaneisenkallium fällt nach **BERZELIUS** die Zirkonerdesalze nicht, während dieses nach **PRAFF** einen grünweißen, nach **CHRYREUL** einen weißen, im Ueberschuss der Cyanverbindung löslichen Niederschlag gibt.

Zirkonium und Kohlenstoff.

A. Kohlenstoff-Zirkonium? — Entsteht, wenn man das Zirkonium durch kohlenstoffhaltiges Kallium reducirt. Gleicht im Aeußern dem reinen Zirkonium, lässt jedoch beim Auflösen in Flusssäure Kohle, entwickelt mit kochender Salzsäure ein Wasserstoffgas, welches dem aus Guss Eisen entwickelten ähnlich riecht, und gibt beim Verbrennen eine [331] nicht ganz weiße Zirkonerde, weil ein Theil der Kohle unverbrannt bleibt. **BERZELIUS**.

B. Kohlensaure Zirkonerde. — Man fällt in der Kälte ein Zirkonerdesalz durch ein kohlensaures Alkali. — Weißes Pulver, welches nach **KLAPROTH** 51,5 Erde, 7 Säure und 41,5 Wasser, nach **VAUQUELIN** 55,5 Erde gegen 44,5 Säure und Wasser enthält, die bei geringer Hitze entweichen.

Zirkonium und Boron.

Boraxsaure Zirkonerde. — Durch Füllen der Zirkonerdesalze mittelst Boraxes. — Weißes nicht in Wasser lösliches Pulver.

Zirkonium und Phosphor.

Phosphorsaure Zirkonerde. — Weiß, nicht in Wasser löslich.

Zirkonium und Schwefel.

A. Schwefel-Zirkonium. — Erhitzt man im luftleeren Raume Zirkonium mit Schwefelpulver, so erfolgt die Verbindung ohne Feuerentwicklung; beim Erhitzen in einem Wasserstoffgas haltenden Gefäße zeigt sich schwaches Feuer. — Dunkel-zimmetbraunes Pulver, welches durch den Polirstahl keinen Glanz annimmt, und nicht die Elektrizität leitet. — Es gibt, mit Kali geschmolzen, Zirkonerde und Schwefelkallium; es löst sich sehr leicht in Flusssäure und unter Entwicklung von Hydrothion; sehr langsam in kochender Salpetersalzsäure. Wasser, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure und wässriges Kali zeigen keine Einwirkung. **BERZELIUS**.

B. Schwefligsaure Zirkonerde. — Weiß, in Wasser unauflöslich; nach **BERTHIER** wenig in wässriger schwefliger Säure, beim Kochen niederfallend.

C. Schwefelsaure Zirkonerde. — a. *Drittel.* — Man fällt die Lösung des Salzes c durch Weingeist und wäscht den Niederschlag zuerst mit Weingeist, dann mit Wasser aus; oder man verdünnt die Lösung des Salzes b mit viel Wasser. — Weiße Flocken, nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich. **BERZELIUS**.

Berechnung.		BERZELIUS.	
3 ZrO	91,2	69,51	69,47
SO ³	40	30,49	30,53
3 ZrO,SO ³	131,2	100,00	100,00

b. *Halb.* — Man sättigt die concentrirte Lösung des Salzes c mit Zirkonerdehydrat. Durch Abdampfen der Lösung erhält man eine erst gummiartige, rissige, dann beim weiteren Austrocknen weisse, undurchsichtige Masse. Das Salz bläht sich beim Erhitzen gleich dem Alaun auf, sein [332] Wasser verlierend, während die Säure erst in der Weisglühhitze entweicht. Es braucht sehr wenig Wasser zur Lösung. Diese wird durch ein Uebermaafs von Wasser in niederfallendes Salz a und gelöst bleibendes Salz c zersetzt. BERZELIUS.

Berechnung.		BERZELIUS.	
2 ZrO	60,8	60,32	60,27
SO ³	40	39,68	39,73
2 ZrO, SO ³	100,8	100,00	100,00

c. *Einfach.* — Man löst kalifreie Zirkonerde oder ihr Hydrat in überschüssiger Schwefelsäure, dampft ab, und erhitzt den trocknen Rückstand $\frac{1}{4}$ Stunde nicht ganz bis zum Glühen. — Das Salz verliert bei starkem Glühen alle Säure.

Gewüssertes. — Dampft man die wässrige Lösung des Salzes, welche keine überschüssige Säure hält, ab, so erhält man eine gummi-ähnliche, bei weiterem Eintrocknen weisse, rissige Masse; hält dagegen die Lösung freie Säure, so erhält man wasserhaltende Krystalle, welche durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreit werden. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen und blähen sich unter Wasserverlust wie Alaun auf.

Das trockne Salz löst sich sehr langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schnell in heissem. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der Auflösung reine, schwefelsäurefreie Zirkonerde; Weingeist schlägt ein Gemenge von einfach- und drittel-saurem Salz nieder, welches bei längerem Waschen mit Weingeist völlig in drittelsaures verwandelt wird. BERZELIUS. — Das von VAUQUELIN und KLAPROTH krystallisirt erhaltene Salz enthält nach BERZELIUS Kali.

Berechnung.		BERZELIUS.	
ZrO	30,4	43,18	43,13
SO ³	40	56,82	56,87
ZrO, SO ³	70,4	100,00	100,00

Zirkonium und Selen.

Selenigsäure Zirkonerde. — Weisses Pulver, im Feuer seine Säure verlierend, nicht in Wasser, aber in wässriger seleniger Säure löslich. BERZELIUS.

Zirkonium und Brom.

Gewüssertes Brom-Zirkonium oder Hydrobrom-Zirkonerde. — Die Lösung des Zirkonerdehydrats in wässrigem Hydrobrom gibt beim Abdampfen und mehrtägigen Hinstellen körnige Krystalle von schwach zusammenziehendem Geschmack, beim Erhitzen in Hydrobrom und Zirkonerde zerfallend. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 393).

[333]

Zirkonium und Chlor.

A. *Chlor-Zirkonium*. — 1. Zirkonium, gelinde in Chlorgas erhitzt, entzündet sich und verbrennt zu einer weissen, nicht verdampfbaren Materie. BERZELIUS. — 2. Ein Gemenge von Zirkonerde (oder Zirkon) und Kohle, in einem Strome von Chlorgas geglüht, liefert (außer dem bei Anwendung von Zirkon entweichenden Chlorsilicium) ein weisses flüchtiges Sublimat. WÜHLER (*Pogg.* 48, 94). Sowohl das nach 1, als das nach 2 bereitete Chlorzirkonium lässt beim Auflösen in Wasser etwas Zirkonerde zurück, löst sich aber völlig in Salzsäure.

Gewässertes Chlor-Zirkonium oder *einfach-salzsäure Zirkonerde*. — Man löst Chlorzirkonium in Wasser, oder Zirkonerdehydrat in wässriger Salzsäure und dampft zum Krystallisiren ab. Die Mutterlauge hält die überschüssige Salzsäure nebst sehr wenig Zirkonerde. — Kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln, von herbem Geschmacke. Diese werden an der Luft bei 50° undurchsichtig und verlieren außer Krystallwasser die Hälfte ihrer Säure; die andere Hälfte entweicht bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und sehr wenig in concentrirter Salzsäure. Die wässrige Lösung gibt, auch stark verdünnt, beim Kochen keinen Niederschlag. Dampf man sie bei 60° ab, so verwandelt sie sich, die Hälfte der Säure verlierend, in einen trocknen Rückstand von halb-salzsauren Zirkonerde. BERZELIUS.

B. *Gewässerte Chlorzirkonium-Zirkonerde* oder *halbsalzsäure Zirkonerde*. — Die Lösung der krystallisirten salzsauren Zirkonerde lässt beim Abdampfen unter Salzsäureverlust eine gelbliche gummiartige Masse, neben Wasser auf 1 At. Chlorzirkonium 1 At. Zirkonerde haltend. Dieselbe löst sich langsam, aber vollständig in Wasser. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, lässt bei 1stündigem Kochen die meiste Erde, in Gestalt eines *noch basischeren Salzes*, als eine gallertartige, durchscheinende, die Poren des Filters verstopfende, nach dem Trocknen gelbliche, durchscheinende, rissige Materie fallen. BERZELIUS.

Cirkonium und Fluor.

Gewässertes Fluor-Zirkonium oder *flusssäure Zirkonerde*. — Die Flusssäure nimmt so lange Zirkonerde auf, bis sie nicht mehr säuerlich, sondern bloß noch herb schmeckt. Beim Abdampfen dieser Lösung erhält man ein krystallisches Salz. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser in ein *basisches*, ungelöst bleibendes und in ein *saures*, welches sich löst. Beim Kochen dieser Lösung erfolgt theilweise Fällung der Erde, während die Flüssigkeit noch saurer wird. BERZELIUS.

[334]

Zirkonium und Stickstoff.

A. *Salpetersäure Zirkonerde*. — Die Auflösung des Zirkonerdehydrats in Salpetersäure gibt beim Abdampfen eine gelbe, klebrige, gummiartige Masse, welche herb und sauer schmeckt, und in der Hitze ihre Säure verliert. Das nicht über 100° zur Trockne gebrachte Salz löst sich wieder völlig in Wasser und diese Lösung kann noch viel Zirkonerdehydrat aufnehmen, durch Bildung eines löslichen *basischen*

Salzes. Daher kann man sie mit viel Alkali versetzen, bevor ein bleibender Niederschlag entsteht. BERZELIUS. Nach VAUQUELIN nimmt Wasser aus der zur Trockne abgedampften salpetersauren Lösung nur einen Theil auf, während der größte in schleimigen Klumpen (als basisches Salz ?) zurückbleibt.

B. Kohlensaures Zirkonerde-Ammoniak. — Einfach- oder zweifach-kohlensaures Ammoniak lösen das Zirkonerdehydrat sehr langsam und unvollständig auf, die kohlensaure Erde leichter; am leichtesten, wenn man zu überschüssigem kohlensauren Ammoniak unter öfterem Schütteln kleine Mengen von Zirkonerdesalz fügt: fällt jedoch hierbei etwas Erde zu Boden, so dauert es oft mehrere Stunden, bis sich diese wieder löst. Beim Kochen der Auflösung fällt die Erde, noch ehe alles kohlensaure Ammoniak entwichen ist, vollständig als Hydrat, frei von Kohlensäure, nieder, und zwar aus der Lösung in zweifach-kohlensaurem Ammoniak als ein weißes Pulver, aus der in einfach-kohlensaurem in durchscheinenden, gallertartigen Klumpen. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 143).

C. Schwefelsaures Zirkonerde-Ammoniak. — Fällt öfters, doch nicht immer nieder beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak und neutraler schwefelsaurer Zirkonerde. In kaltem und heissem Wasser und in Säuren löslich. BERZELIUS.

D. Chlorzirkonium-Ammoniak. — Das Chlorzirkonium absorbiert schon in der Kälte Ammoniakgas. PERSOZ.

Zirkonium und Kalium.

A. Zirkonerde-Kali. — Zirkonerde, mit Kalihydrat geglüht, wird zwar hierdurch nicht in Wasser löslich, welches den Ueberschuss des Kali's hinwegnimmt, aber sie scheint mit einem Theile des Kali's verbunden zu bleiben, und zeigt jetzt Löslichkeit in Säuren. BERZELIUS.

B. Kohlensaures Zirkonerde-Kali. — Zirkonerdehydrat löst sich gar nicht in kohlensaurem Kali; frischgefällte kohlensaure Zirkonerde sehr langsam; tröpfelt man allmählig unter Schütteln Zirkonerdesalz in überschüssiges kohlensaures Kali, so erfolgt die Lösung augenblicklich; zweifach-kohlensaures Kali löst reichlicher, als einfach. Daher lässt erstere Lösung [335] beim Kochen, welches einen Theil der Kohlensäure austreibt, oder, in geringerer Menge, beim Vermischen mit Ammoniak, welches ihn entzieht, einen Theil der Zirkonerde als Hydrat fallen; der andere Theil lässt sich durch Kochen mit Salmiak niederschlagen. BERZELIUS.

C. Schwefelsaures Zirkonerde-Kali. — a. Schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali löst die Zirkonerde zu einem, während des Schmelzens völlig klaren Gemisch auf. Hält dasselbe einen großen Ueberschuss von zweifach-schwefelsaurem Kali, so löst es sich völlig in Wasser; bei kleineren Mengen dieses Salzes wird dasselbe durch Wasser ausgezogen, während das Salz b ungelöst bleibt.

b. Aus neutralen Zirkonerdesalzen schlägt überschüssiges schwefelsaures Kali, in Krystallen oder gesättigter Lösung angewandt, allmählig sämtliche Zirkonerde in Gestalt eines krystallischen basischen Doppelsalzes nieder, während das schwefelsaure Kali zum Theil, in zweifach-saures verwandelt, in der Flüssigkeit bleibt; bei über-

schüssiger Säure bleibt ein Theil der Zirkonerde gelöst, die beim Neutralisiren mit Kali noch niederfällt; auch beim Versetzen von schwefelsaurer Zirkonerde mit irgend einem Kalisalz entsteht dieser Niederschlag. — Dieses Salz scheint sechstel-schwefelsaure Zirkonerde zu sein, und enthält außerdem eine sehr kleine Menge Kali. Jedoch enthält es die Zirkonerde in einem eigenthümlichen Zustande von geringerer Löslichkeit. — Es löst sich sehr wenig in Wasser, und wird hieraus durch schwefelsaures Kali gefällt; es löst sich, wenn es nur wenig mit Wasser gewaschen ist, ziemlich leicht in Säuren, besonders in der Wärme; ist es aber völlig ausgewaschen, oder mit einer Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, oder mit Wasser gekocht, so ist es in Wasser und Säuren fast unlöslich, und erfordert zur Lösung concentrirte Säuren in großer Menge. Durch Glühen, wobei es Wasser und Schwefelsäure verliert, wird es unauflöslich in kochendem Vitriolöl; durch Schmelzen mit Kali wird es nur unvollkommen in Säuren löslich gemacht; schmilzt man es mit viel zweifach-schwefelsaurem Kali, und behandelt mit Wasser, so löst dieses das schwefelsaure Kali auf und lässt das Salz in dem Zustande, wie es sich, so eben gefällt, darstellt. Wässriges Ammoniak und kohlsaures Kali zersetzen dieses Salz unvollständig; kohlsaures Ammoniak löst es auf, lässt es aber beim Kochen wieder im unveränderten Zustande der Unlöslichkeit in Säuren fallen. BERZELIUS.

D. *Fluor-Zirkonium-Kalium*. — a. *Mit geringem Gehalt an Fluorzirkonium*. — Man tröpfelt concentrirte flusssaure Zirkonerde in überschüssiges flusssaures Kali. — b. *Mit größerem Gehalt an Fluorzirkonium*. — Man tröpfelt zu überschüssiger flusssaurer Zirkonerde flusssaures Kali.

[336] In beiden Fällen entsteht ein Niederschlag, welcher, in heißem Wasser gelöst, beim Abdampfen oder beim nachherigen Erkalten kleine körnige Krystalle liefert, welche in der Glühhitze weder Wasser verlieren, noch sich sonst verändern, beim Erhitzen mit Kalium Zirkonium liefern, und welche wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser löslich sind. BERZELIUS.

Krystallisirt. a.			Oder:	At.	BERZELIUS.		
2 K	78,4	32,79	Kali	2	94,4	39,48	40,76
3 Zr	67,2	28,11	Zirkonerde	3	91,2	38,14	36,80
5 F	93,5	39,10	Hyp. tr. Flusss.	5	53,5	22,38	22,44
2 KF, 3ZrF	239,1	100,00		1	339,1	100,00	100,00

Krystallisirt. b.			Oder:	At.	BERZELIUS.		
K	39,2	27,98	Kali	1	47,2	33,69	32,50
2 Zr	44,8	31,98	Zirkonerde	2	60,8	43,40	43,82
3 F	56,1	40,04	Hyp. tr. Flusss.	3	32,1	22,91	23,68
KZ, 2 ZrF	140,1	100,00		1	140,1	100,00	100,00

Zirkonium und Natrium.

Gegen das Natron und kohlsaure Natron verhält sich die Zirkonerde, wie beim Kali.

Gegen kohlsaures Natron, Borax und phosphorsaures Natron-Ammoniak vor dem Löthrohr verhält sie sich wie die Yttererde, nur

löst sie sich langsamer in letzterem Salze und macht es schneller trübe.
BERZELIUS.

Zirkonium und Calcium.

Zirkonerde - Kalk. — Zirkonerde, mit Kalk geglüht; bildet eine grüne, wenig zusammenhängende Fritte. MORVEAU.

Zirkonium und Aluminium.

Zirkon - Alaunerde. — Beide Erden lassen sich zusammenschmelzen.

Fernere Verbindungen des Zirkoniums.

Mit Eisen und mit Quecksilber.

[Aus SVANBERGS Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass die Zirkonerde keine einfache Erde, sondern ein Gemenge von 3 oder mehreren metallischen Oxyden ist, und dass diese in den Zirkonen von verschiedenen Fundorten (z. B. Sibirien, Norwegen, Ceylon) und den Hyacinthen von Expailly in Frankreich in verschiedenen Verhältnissen enthalten sind. Die Atomgewichte dieser Erden (vorausgesetzt, dass sie auf 1 At. Metall 3 At. Sauerstoff enthalten) schwanken zwischen 75 und 105,6, wovon das Mittel 91,2 dasjenige ist, welches BERZELIUS der als einfache Erde angesehenen Zirkonerde zuschrieb.

Eine vollständige Trennungsmethode dieser Erden ist noch nicht aufgefunden worden, es hat sich indessen herausgestellt, dass 1. das kleesaure Salz von einer von ihnen leichter als die der übrigen von Säuren gelöst wird; 2. dass die Chlorverbindung des einen dieser verschiedenen Erdmetalle leichter als die entsprechenden Verbindungen der übrigen in Salzsäure löslich ist; 3. dass das schwefelsaure Salz der einen von diesen Erden beim Vermischen mit einer grossen Menge Schwefelsäure viel leichter krystallisirt, als die der übrigen, und sich durch seine Form von ihnen unterscheiden lässt. Für die Erde, die sich auf diese Weise unterscheiden lässt, hat SVANBERG den Namen *Norerde* gewählt (von *Nore*, dem ältern Namen für Norwegen, weil sie in grösster Menge in den Norwegischen Zirkonen enthalten ist. Ihr Radical heisst *Norium*). Die neue Erde findet sich ebenfalls in den Zirkonen vom Ilmengebirge. (Pogg. 65, 317. Ann. Pharm. 56, 223).

SVANBERG hat ebenfalls gefunden, dass der Grönländische Eudialyt ausser Cerium, Lanthan und Didymium noch zwei andere Metalloxyde oder Erden enthält, von denen die eine der Yttererde nahe gleicht, die andere, welche eine gelbe Farbe hat, ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. SVANBERG ist jedoch nicht völlig von der Identität dieser Erden im reinen Zustande überzeugt; und in der That scheint es unmöglich, über diesen Gegenstand zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen, bevor über das Wesen der Yttererde und der zunächst stehenden Erden Genaueres bekannt geworden ist. (Pogg. 66, 309. Ann. Pharm. 56, 225). W.]

[337]

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

S I L I C I U M.

SCHEELÉ de silice, argilla et alumine. *Opusc.* 2, 67.BERGMAN de terra silicea. *Opusc.* 2, 26.GAY-LUSSAC u. THENARD. Fluorsilicium. *Ann. Chim.* 69, 204; auch *N. Gehl.* 8, 485; auch *Gilb.* 32, 1.J. DAVY. Fluorsilicium. *Phil. Transact.* 1812, 352; auch *Ann. Chim.* 86, 178. — Ferner: *N. Edinb. Phil. J.* 17, 243.H. DAVY. Fluorsilicium. *Schw.* 2, 57; auch *Gilb.* 35, 452. Zersetzung der Kieselerde. *Gilb.* 37, 186.STROMEYER über die Reduction der Kieselerde. *Gilb.* 38, 321.BERZELIUS. Kieselerde und Silicium. *Gilb.* 36, 89. — *Pogg.* 1, 169.*Kiesel, Silicium.*

Geschichte. Schon früher wurden die Steine des Kieselgeschlechts als verglasbare Steine unterschieden; PORT nahm zuerst 1746 als ihren Hauptbestandtheil eine eigenthümliche Erde an, deren Eigenthümlichkeit und Nichtverwandelbarkeit in Kalk oder Alaunerde vorzüglich CARTHEUSER, SCHEELÉ und BERGMAN darthaten. SMITHSON betrachtete 1811 diese Erde zuerst als eine schwache Säure. SCHEELÉ entdeckte die Kieselflussssäure und PRIESTLEY stellte das Fluorsiliciumgas dar, welches von H. DAVY, J. DAVY, GAY-LUSSAC u. THENARD und vorzüglich von BERZELIUS genauer untersucht wurde. BERZELIUS entdeckte 1823 die Darstellung des reinen Siliciums und sehr viele bis dahin unbekannte Verbindungen desselben.

Vorkommen. Das Silicium ist nach dem Sauerstoff der auf der Erde, so weit wir sie kennen, in der größten Menge vorhandene Körper; es findet sich als Oxyd theils in reiner Gestalt, theils mit andern Metalloxyden verbunden, die meisten Steine constituirend. In kleiner Menge im Pflanzen-, in höchst geringer im Thier-Reiche.

Darstellung. 1. Man erhitzt Kalium in Fluorsiliciumgas, wäscht die entstandene braune Materie zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser aus, so lange dieses noch etwas aufnimmt, erhitzt das ungelöst bleibende, Wasserstoff und Kohle haltende Silicium in einem wenigstens bis zur Hälfte damit gefüllten und bedeckten Tiegel zuerst längere Zeit beinahe bis zum Glühen, wobei der Wasserstoff entwickelt wird und verbrennt, dann, nach abgehobenem Deckel bis zum heftigen Glühen, zur Verbrennung der Kohle. Hierauf zieht man die durch das Glühen gebildete Kieselerde mit wässriger Flusssäure aus, wäscht mit Wasser und trocknet. BERZELIUS. — 2. Oder besser: Man schichtet feingepulvertes und durch Erhitzen weit über 100° von allem Wassergehalt befreites Fluor-Siliciumkalium oder Fluor-Siliciumnatrium in einer unten zugeschmolzenen Glas- oder Eisen-Röhre mit Kalium und erhitzt die Röhre über der Weingeistlampe. — [338] Auf 10 Th. Fluor-Siliciumkalium 8 bis 9 Th. Kalium; bei zu viel Kalium entsteht Siliciumkalium, welches sich völlig in Wasser löst. — So wie das Kalium schmilzt, mengt man es durch Umrühren mittelst eines Eisendrahts mit der Fluorverbindung; hierauf erhitzt man stärker. Noch vor dem Glühen erfolgt die Reduction mit zischendem Laut und schwachem Feuer. Man zieht die erkaltete

braune Masse wiederholt mit großen Mengen kalten Wassers aus, bis dieses nicht mehr alkalisch wird. Das erzeugte Siliciumkallium tritt hierbei unter Wasserstoffgasentwicklung Kali an das Wasser ab, während Wasserstoffhaltendes Silicium niederfällt; bei Anwendung kleiner Wassermengen bildet sich eine concentrirte Kallilauge, welche Silicium oxydirt und auflöst. — Hierauf kocht man, um das unzersetzte Fluor-Siliciumkallium zu entfernen, mit Wasser aus, und wäscht das Silicium so lange mit kochendem Wasser, bis dieses beim Abdampfen auf blankem Platin keinen Flecken mehr lässt (wozu einige Tage und viel Wasser erforderlich sind), und befreit dann das getrocknete Silicium, wie bei 1, vom Wasserstoff und von der Kieselerde. BERZELIUS. — 3. Man bläst die Mitte einer Glasröhre zu einer Kugel aus, bringt in diese Kallium, betröpfelt es mit etwas Chlorsilicium, bringt an das eine Ende der Röhre eine Chlorsilicium haltende Retorte an, erhitzt dieses bis zum Kochen und zugleich mittelst einer kleinen Weingeistlampe das Kallium, um durch Verdampfen des darauf befindlichen Chlorsiliciums die Luft auszutreiben. Sobald das Kallium trocken geworden ist, entzündet es sich im Chlorsiliciumdampf, den man reichlich hinzuströmen lässt. Zuletzt erhitzt man die Kugel bis zum Glühen. Nach dem Erkalten treibt man durch trockne Luft allen Chlorsiliciumdampf aus der Röhre und zieht aus der Masse das Chlorkallium durch Wasser aus, welches das Silicium zurücklässt. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 327).

II. DAVY's frühere Versuche scheinen kein reines Silicium geliefert zu haben. Noch viel weniger genügend sind die von CLARKE und MANTELL (*Gilb.* 62, 391. und *Ann. Phil.* 11, 310 u. 393). Allerdings wird die Kieselerde durch Glühen mit Kallium zersetzt, aber das, mit Kallium verbundene, Silicium löst sich grösstentheils bei der Behandlung mit Wasser. BERZELIUS.

Eigenschaften. Dunkelbraunes Pulver (vor dem Glühen heller), ohne allen Glanz, selbst nach dem Streichen mit einem Polirstahl; stark schmutzend; sich stark an Glas hängend. Schwerer als Vitriolöl. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; nicht die Elektricität der hydroelektrischen Kette leitend. BERZELIUS. Dieses Verhalten des bis jetzt bloß im unzusammenhängenden Zustande untersuchten Siliciums gegen Elektricität spricht noch nicht gegen seine metallische Natur. Auch Aluminium und Zirkonium isoliren; und nach WÖHLER selbst feinvertheiltes Eisen, wie es durch Glühen des kieseligen Eisenoxyduls oder durch mechanische Zertheilung erhalten wird. Eben so wenig entscheidet der, auch dem Zirkonium, mangelnde Metallglanz die Frage, ob das Silicium ein Metall ist, oder nicht, so lange man es nur als Pulver kennt. — In Hinsicht der chemischen Verhältnisse des Siliciums kommt einerseits allerdings seine Aehnlichkeit [339] mit Boron in Betracht, anderseits aber die mit den Erdmetallen und dem Titan.

BERZELIUS unterscheidet 2 verschiedene allotropic Zustände des Siliciums, die er als die Veranlassung der verschiedenen an seinen Verbindungen beobachteten Modificationen betrachtet. Si α entsteht wenn Kieselerde durch Kallium reducirt wird, es verbrennt bei schwachem Erhitzen an der Luft mit großer Lebhaftigkeit, verpufft wenn es in schmelzenden Salpeter gestreut wird, löst sich unter Wasserstoffentwicklung in Flusssäure; verbindet sich bei gelindem Erwärmen mit Schwefel (die entstandene Verbindung wird von Wasser zersetzt unter Entwicklung von Hydrothiongas und Bildung von Kieselsäure, die in Wasser und leichter in Säuren löslich ist). Die zweite Abänderung Si β entsteht wenn Si α in einem verschlossenen Gefäße einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird; sie kann vor dem Löthrohr bis zum Weißglühen erhitzt werden ohne zu verbrennen, wird von Flusssäure nicht angegriffen und verbindet sich nicht mit Schwefel. Hieraus schließt BERZELIUS, dass Si β das Radical von Quarz, Bergkrystall und künstlicher unlöslicher Kieselsäure ist, da seine Eigen-

thümlichkeiten noch in diesen Verbindungen hervortreten, während Si a das Radical der Schwefelverbindung und der übrigen Verbindungen ist, aus denen lösliche Kieselsäure entsteht. — Das Vorhandensein zweier oder mehrerer allotropischer Zustände eines Elementes, deren Eigenschaften denen ihrer Verbindungen entsprechen, ist noch in mehreren andern einfachen Stoffen aufgefunden, z. B. im Phosphor, Arsenik, Tellur, Chrom, Uran und Mangan. (*Ann. Pharm.* 49, 247). W.]

Verbindungen des Siliciums.

Silicium und Sauerstoff.

Kieselerde, Kieselsäure. SiO^2 *).

Siliciumoxyd, glasachtige Erde, Silice. — Findet sich rein oder fast rein als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein, Chalcedon, Hornstein, Jaspis, Opal u. s. w. *Bildung.* Das durch allmähiges Erhitzen bis zum Weißglühen vom Wasserstoff befreite und cohärenter gewordene Silicium ist in der Glüh-

*) Betrachtet man die Kieselerde als SiO , so ist das Atomgewicht des Siliciums = 7,5 und das der Kieselerde = 15,5; betrachtet man sie mit BERZELIUS als SiO^3 , so beträgt das des Metalls 22,5, das der Erde 46,5; die Annahme, sie sei SiO^2 , ist schon von GAUDIN (*Ann.Chim. Phys.* 52, 125) und vorzüglich von KÜHN (*Stöchiometrie* 111) vorgezogen worden. Sie empfiehlt sich, wie das Folgende zeigen wird, durch die viel einfacheren Formeln, welche sich für die künstlichen und natürlichen Verbindungen der Kieselerde ergeben. Für die Berechnung der letztern war mir die sorgfältige Zusammenstellung der Mineralanalysen in RAMMELSBERGS *Wörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie* von großem Nutzen.

[Dass die Formel für Kieselerde SiO^2 ist, schließt PAUL EINBRODT in einer Abhandlung über das Atomgewicht des Siliciums (*Ann. Pharm.* 55, 332) 1. aus der Dampfdichte des Chlor- und Fluor-Siliciums und 2. aus dem Verhalten von Quarz gegen kohlen saure Alkalien.

1. Die nach den beiden verschiedenen Formeln berechneten und die von DUMAS gefundene Dampfdichten verhalten sich wie folgt:

SiCl^3	4,44	SiF^3	2,710
SiCl^2	5,933	SiF^2	3,617
Gefunden	5,939	Gefunden	3,60

Bei der ersten Berechnung ist eine Verdichtung von 7 Maafs zu drei Maafs angenommen, bei der zweiten von 5 Maafs zu 2 Maafs, oder wenn man das Chlor als einatomiges Gas annimmt von 3 Maafs zu 2 Maafs. Zugleich ist die hypothetische Dichtigkeit des Siliciumdampfes um $\frac{1}{3}$ geringer.

2. Wird fein vertheilter Quarz mit einem Uebermaafs von kohlen saurem Kali geschmolzen, so hört die Entwicklung von Kohlen säure auf, sobald eine Verbindung von Kieselerde und Kali entstanden ist, in welcher sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 2 verhält. Hiernach treibt ein Atom Kieselerde nach der Formel SiO^2 ein Atom Kohlen säure aus; während nach der Formel SiO^3 die Kieselsäure $1\frac{1}{2}$ Atom austreiben muß oder 2 Atome einfach kieselsaures Kali ein basisches Salz bilden müssen auf Kosten eines At. von kohlen saurem Kali, das ferner zersetzt wird. —

Kopp zieht im Gegensatz hiervon die Formel SiO^3 für die Kieselerde und SiCl^3 und SiBr^3 für Chlor- und Brom-Silicium aus dem Grunde vor, dass die beiden letzteren Verbindungen in ihren Siedepuncten eine Differenz zeigen, die der Substitution von 3 At. Brom für 3 At. Chlor entsprechen würde. Aus der Vergleichung verschiedener Chlor- und Bromverbindungen hat sich nämlich ergeben, dass für jedes durch Brom substituirt Chloratom der Siedepunct um 32° steigt, so dass, da der Siedepunct des Bromoforms, C^2HBr^3 nach CAHOUS 152° ist, der des Chloroforms 56 sein muss, d. h. 96° niedriger. Nach LIEBIG'S Beobachtung siedet aber das Chloroform unter Wasser bei 57° . Ferner siedet PCl^3 nach DUMAS,

hitze in Luft und Sauerstoffgas unverbrennlich; vorher zeigt es sich brennbar. — Es verpufft mit den Hydraten des Kali's und Natrons schon bei ihrem Schmelzpunkte, unter lebhaftem Feuer und unter Entwicklung von Wasserstoffgas, welches dann verbrennt; auch mit Barythydrat zeigt es Erglühen; mit Kalkhydrat nur schwaches. — Es oxydirt sich unter lebhafter Feuerentwicklung beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali oder Natron, wobei die Masse unter Aufblähen Kohlenoxydgas entwickelt und sich durch abgeschiedene Kohle schwärzt. Je mehr das Silicium vorwaltet, desto leichtere Zersetzung, schon unter der Glühhitze, desto stärkere Feuerentwicklung, desto gröfsere Abscheidung von Kohle; bei vorwaltendem kohlensauren Alkali zeigt sich kein Feuer, und es wird keine Kohle, sondern blofs Kohlenoxyd abgeschieden. — Durch den Salpeter wird das Silicium erst in stärkerer Glühhitze, und zwar mit Heftigkeit, oxydirt. Schmelzt man daher Silicium mit Salpeter zusammen, so bewirkt der Zusatz von kohlensaurem Natron eine Verpuffung und Bildung einer schwarzen Masse, die dann allmählig weifs wird. — Chlorsaures Kali, auf glühendes Silicium geschüttet, bewirkt keine Oxydation. — Ein Gemisch aus wässriger Fluss- und Salpeter-Säure löst das Silicium rasch unter heftiger Stickoxyd-Entwicklung. — Schmelzender Borax, Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure, Salpeter-Salzsäure und wässriges Kalk wirken nicht oxydierend auf das geglühte Silicium. Dagegen wird das ungeglühte von concentrirter Kalilauge und von wässriger Flusssäure gelöst. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Ein kieselerdehaltendes Fossil, wie Quarz oder Feuerstein, wird gepulvert mit 3 Th. kohlensaurem [340] Kali geschmolzen, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, bis zum trocknen Pulver abgedampft, mit Salzsäure-haltendem Wasser ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und geglüht. — FUCHS fällt aus der Kieseifeuchtigkeit die Kieselerde durch Salmiak, und wäscht sie gut mit Salzsäure und Wasser aus. — 2. Man leitet Fluorsiliciumgas in Wasser und wäscht und glüht die gefällte Kieselerde.

Eigenschaften. — a. *Krystallische Kieselerde.* Hierher gehört der Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Kascholong, Eisenkiesel, Jaspis, Kieselgeschiefer, Hornstein (von welchen die letztern zum Theil Eisenoxyd, Alaunerde, Kalk, Bittererde und Natron, wohl in Gestalt von kiesel-sauren Salzen, beigemengt enthalten). Der Chalcedon und der Feuerstein sind nach FUCHS (*Pogg.* 31, 577)

PIERRE und ANDREWS bei 78° , PBr^3 nach PIERRE bei 175° — während der berechnete Siedepunct $174^{\circ} = (78 + 96)$ ist. Da nun PIERRE den Siedepunct des Chlorsiliciums bei 59° und den des Bromsiliciums bei 150° gefunden hat — Differenz $= 94$ — so kann man hieraus schliessen, dass im Bromsilicium 3 Atome Chlor durch 3 At. Brom ersetzt sind und mithin die Formeln dieser beiden Verbindungen SiBr^3 und SiCl^3 und dem entsprechend die Formel der Kieselerde SiO^3 sein muss. Die von SEVILLAS gefundenen Siedepuncte von Chlor- und Bromsilicium, wenn auch weniger genau als die von PIERRE gefundenen, bestätigen ebenfalls diese Ansicht; er fand resp. 50° und 145° bis 150° , also eine Differenz von 95° bis 100° . KOPF (*Ann. Pharm.* 67, 356).

PIERRE hat gezeigt (*Ann. Pharm.* 69, 73), dass bei der Einwirkung von Hydrothion auf Chlorsilicium, bei hoher Temperatur die Verbindungen SiSiCl^2 , SiSi^2Cl und SiS^3 entstehen; da nun die Bildung dieser Substitutionsproducte sich mit der Annahme, dass Chlorsilicium SiCl^3 ist, einfach erklären lässt, während bei der Annahme der Formeln SiO oder SiO^2 die Erklärung sehr verwickelt wird, so schliesst er hieraus, dass Chlorsilicium wirklich SiCl^3 , und folglich Kieselerde SiO^3 ist. Wird dieses zugegeben, so ist das Atomgewicht des Siliciums nach PIERRE's Versuchen 21,34. W.]

Gmelin, Chemie. B. II. 5. A.

ein Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselerde; sie werden bei der Behandlung mit Kalilauge, welche die amorphe Kieselerde auszieht, undurchsichtig, dem Kascholong ähnlich. Krystallsystem 3 u. 3gliedrig; Hauptform stumpfes Rhomboeder; Fig. 141; außerdem Fig. 131, 137, 138 u. a. Gestalten. $r^1 : r^3$ oder r^5 (Fig. 141) = $85^\circ 36'$; $r^3 : r^5 = 94^\circ 24'$; $r^1 : r^2$ oder $r^2 : r^3$ (Fig. 131) = $133^\circ 48'$; $r : \sigma$ (Fig. 137) = $141^\circ 40'$ u. s. f. Wenig spaltbar nach den r -Flächen (Fig. 141). HAUY. Sehr hart, jedoch weicher als Diamant, Sapphir und Topas. Spec. Gew. des Bergkrystalls 2,652 bei 4° im luftleeren Raume. LE ROYER u. DUMAS.

Ueber die angebliche Bildung von Quarzkrystallen im carrarischen Marmor aus einer gallertartigen Flüssigkeit s. RIPETTI (Schw. 53, 199). — BERGMAN sah aus wässriger saurer flusssäurer Kieselerde nach 2 Jahren Würfel (Rhomboider?) anschleifen, die jedoch milder hart waren, als Quarz. SIKGLING erhielt aus einer, 8 Jahre der Luft ausgesetzten, Kiesel Feuchtigkeit 4seitige Pyramiden, die am Stahl Feuer gaben, nicht durch Säuren angreifbar. Ob diese Krystalle reine Kieselerde waren, ist unausgemacht. — Beim Ausbrechen der Hoheisenöfen findet sich häufig im Gestelle eine weißse Materie, die VAUQUELIN als Kieselerde erkannt hat; vielleicht durch Verbrennen reducirten Siliciums gebildet. Sie ist gewöhnlich sehr zartfaserig (theils concentrisch, theils büschelförmig), locker, zerreiblich, seidenglänzend, äußerlich von kugelig Bildung; seltener ist sie erdig. s. GRIGNON (*Mémoires de Physique*), VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 73, 102 und *Ann. Chim. Phys.* 31, 332), KOCH (*über krystallinische Hüttenproducte*, Götting. 1822). Eine solche faserige Kieselerde hat auch Herr KARL STUMM, neben metallischem Titan, im Hoheisenofen von Fischbach bei Saarbrücken entdeckt und mir mitgetheilt, ich fand sie in heißer Kalilauge, bis auf etwas Trübung, leicht löslich.

[DOVRE (*Ann. Chim. Phys.* 3, 21, 40) stellte krystallisirte Kieselerde dar, indem er Chlorkupfer mit kiesel-saurem Kali fällte, den Niederschlag filtrirte, mit Wasser wusch und in Salzsäure löste. Aus der Lösung wurde das Kupfer durch Hydrothion gefällt und die filtrirte Lösung von Kieselerde in Salzsäure im Vacuum über gelöschtem Kalk verdunstet. Auf diese Weise wurden wasserhaltige Krystalle von Kieselerde erhalten in Gestalt weißer durchscheinender starkglänzender Nadeln, die indessen mit amorphem Kieselerdehydrat vermischt waren. Die Nadeln behielten ihre Gestalt, selbst wenn sie vollkommen entwässert sind. W.]

b. *Amorphe Kieselerde.* — Findet sich, öfters kleine Mengen von Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Alaunerde und Eisenoxyd, nebst 5 bis 10 Proc. Wasser haltend, als *Opal*. Der *Hyalith* ist reine Kieselerde mit 6,33 Proc. Wasser. Der Opal wurde als Kieselerdehydrat betrachtet; aber das Wasser scheint nur mechanisch zu adhären; denn seine Menge ist für $\text{SiO}_2, 11\text{H}$ und selbst für $2\text{SiO}_2, 10\text{H}$ zu wenig und bei den verschiedenen Opalarten zu veränderlich; auch zeigt der Opal nach dem Glühen noch dasselbe Ansehen, und fast dieselbe Löslichkeit in Kalilauge. Mancher Opal hält krystallisirte Kieselerde beigemengt, welche nach dem Auflösen der amorphen in Kalilauge als Skelett bleibt. FUCHS. — Der Opal ist halbdurchsichtig oder durchscheinend, von einfacher Strahlenbrechung, wegen seiner Porosität nur von 2,09 spec. Gew. und viel weicher als Quarz. — Die künstlich dargestellte Kieselerde ist auch nach dem Glühen [341] amorph. FUCHS. Sie erscheint als ein weißes, rauh anzuführendes, nicht an der Zunge hängendes geschmackloses Pulver, nach KIRWAN von 2,66 spec. Gew. Chemisch unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisirten durch ihre leichte Verbindbarkeit mit fixen Alkalien auf nassem Wege. FUCHS. s. kiesel-saures Kali, Natron und Kalk.

Die natürliche und die künstliche, die krystallische und die amorphe Kieselerde schmilzt in der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme oder im Knallgasgebläse zu einer klaren Glasperle. MARCET, STROMEYER, CLARKE. H. DAVY schmelzte sie im Kreise einer starken Volta'schen Säule. — Die im Fluss begriffene Kieselerde lässt sich

gleich Glas in Fäden ziehen. Tröpfelt man geschmolzenen Bergkrystall in Wasser, so erhärtet er zu einer wasserhellen, durchaus nicht rissigen Masse, besonders hart und zähe, so dass sie den Schlag mit dem Hammer aushält, ohne zu zerspringen; also ähnliche Härtung, wie beim Stahl. GAUDIN (*J. Pharm.* 25, 392; auch *Ann. Pharm.* 31, 351). — JEFFREYS (*N. Bibl. univ.* 29, 417; *Ausz. Ann. Pharm.* 39, 255) leitete Wasserdampf in einen grossen Ofen, in welchem Thonwaare über den Schmelzpunkt des Gussstahls erhitzt wurde. Hierbei verflüchtigten sich mit dem Wasserdampf über 200 Pfund Kieselerde; einige Pfund derselben hatten sich an der Stelle, an welcher der Wasserdampf eintrat, in Form eines Schnees abgesetzt. Dieses Verhalten der Kieselerde, wenn es sich bestätigt, hat Aehnlichkeit mit dem der Boraxsäure, die für sich nicht verdampfbar ist, aber sich mit dem Dampfe des Wassers, Weingeistes u. s. w. verflüchtigt. — Alle Kieselerde ist geschmack- und geruch-los, und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Vor dem Löthrohr treibt die Kieselerde aus kohlensaurem Natron die Kohlensäure unter Aufbrausen aus, und liefert ein wasserhelles Glas; in Phosphorsalz ist sie fast gar nicht löslich.

Berechnung. BERZELIUS, im Mittel. H. ROSE. STROMEYER.

Si	15	45,39	48,275	49,72	46
2 O	16	51,61	51,725	50,28	54
SiO ²	31	100,00	100,000	100,00	100

Zersetzungen. Durch Kalium in der Weissglühhitze in kieselsaures Kali und in Silicium-Kalium; durch Kohle bei Gegenwart von Eisen, Kupfer oder Silber in der Weissglühhitze in Kohlenoxyd und in Silicium-Eisen, -Kupfer oder -Silber; durch Flusssäure in Fluorsilicium und Wasser. Nicht durch andere Wasserstoffsäuren; nicht durch Schwefelkohlenstoff beim Glühen.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. Kieselerdehydrat. — Bildet sich beim Niederschlagen des wässrigen kieselsauren Kali's durch eine Säure oder durch Salmiak, oder beim Niederschlagen der in einer wässrigen Säure aufgelösten Kieselerde durch ein leicht auflösliches Alkali oder kohlensaures Alkali, oder beim theilweisen Abdampfen der salzsauren oder salpetersauren Kieserdelösung, oder beim Zersetzen von Fluorsilicium durch Wasser. Durch Auswaschen des gallertartigen Niederschlags mit Salzsäure und dann mit Wasser lässt es sich reiner erhalten. — Es stellt sich bei seinem Entstehen, so lange es [342] noch von der wässrigen Flüssigkeit durchdrungen ist, als eine zusammenhängende durchsichtige Gallerte, *Kieselgallerte*, oder in gallertartigen Flocken dar; aber schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, verliert es nicht blos sein adhärirendes, sondern auch sein chemisch gebundenes Wasser, und wird zu einem weissen Pulver von trockner Kieselerde.

[DOVRE gibt an, dass es nach dem Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur 16,9 bis 17,6 Procent Wasser enthält, welches der Formel SiO²,HO entspricht, beim Trocknen bei 100° aber Wasser verliert; das zurückbleibende Hydrat entspricht der Formel 2SiO²,HO. W.]

β. Wässrige Kieselerde. — Viele Quellwasser enthalten Kieselerde gelöst. — Wasserfreie Kieselerde löst sich nicht im Wasser. — Das Kieselerdehydrat löst sich nach KIRWAN in 1000 Wasser auf, besonders leicht, wenn es demselben im Moment seines Entstehens dargeboten wird. — Die durch Zersetzung des Fluorsiliciums mittelst Wassers erhaltene Kieselgallerte löst sich in größeren Mengen Wassers zu einer geschmacklosen, Lackmus nicht röthenden, Flüssigkeit; dieselbe setzt beim Abdampfen die Kieselerde als ein weisses, nicht krystallisches

Pulver ab. Diese befindet sich darin in einem besondern Zustande, da sie sich in Wasser wieder löst. War der wässrigen Kieselerde vor dem Abdampfen Schwefel- oder Salz-Säure zugefügt, so bleibt unlösliche Kieselerde. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 122). — Lässt man Fluorsiliciumgas durch krystallisirte Boraxsäure absorbiren, und entzieht die Fluss- und Borax-Säure durch einen grossen Ueberschuss wässrigen Ammoniaks, so bleibt ein von diesen Säuren gänzlich befreites, sehr leicht in Wasser lösliches Kieselerdehydrat. Die wässrige Lösung desselben reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und lässt beim Kochen keine Kieselerde fallen, welche jedoch beim Abdampfen zur Trockne als ein unauflösliches Pulver bleibt. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 366).

b. Mit Säuren zu *Kieselerdesalzen*. Die Kieselerde zeigt unter allen leichten Metalloxyden am wenigsten basische Eigenschaften; die wässrigen Säuren, mit Ausnahme der Flusssäure, z. B. Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, lösen die trockne Kieselerde nicht; die gallertartige lösen sie nur sehr langsam und in geringer Menge; sie lösen am meisten, wenn man eine Verbindung der Kieselerde mit einem fixen Alkali, worin letzteres vorwaltet, mit einem Ueberschuss der sehr verdünnten Säure zusammenbringt, so dass die Erde im Moment ihrer Abscheidung vom Alkali eine zur Auflösung hinreichende Menge von Säure und Wasser vorfindet. Immer aber hält die Lösung auf 1 At. Erde mehrere Atome Säure, und diese ist durchaus nicht neutralisirt. Aus der Lösung schlagen Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak, Kali oder Natron einen Theil der Erde als Gallerte nieder. Kohlen-saurer Kalk bewirkt vorzüglich dann Fällung, wenn die Lösung erwärmt und nicht zu verdünnt ist, und die abgeschiedenen gallertartigen Klumpen lösen sich nicht in Säuren. Hält jedoch die Lösung zugleich eine andere, durch kohlen-sauren Kalk fällbare Basis, wie Alaunerde oder Eisenoxyd, so schlägt kohlen-saurer Kalk eine Verbindung derselben mit der Kieselerde nieder, welche wieder völlig in Salzsäure löslich ist, und dann beim Abdampfen eine Gallerte liefert. v. KOENIG (*Schw.* 60, 297). Dampft [343] man die Auflösung der Kieselerde in einer verdampf-baren Säure (mit Ausnahme der Flusssäure) ab, so entwickelt sie Säure und Wasser und lässt zuerst Kieselerdehydrat in Gestalt einer Gallerte; dann beim Abdampfen bis zur Trockne reine Kieselerde, die sich nach völligem Austrocknen in Wasser und Säuren unlöslich zeigt.

c. Mit stärkeren Salzbasen zu *kieselsauren Salzen*, *Silicates*, sofern die Kieselerde in diesen Verbindungen die Rolle einer schwachen Säure übernimmt. — Die Kieselerde zersetzt bei schwächerem Glühen die kohlen-sauren und bei heftigem selbst die schwefel-sauren Alkalien. — Sehr viele kieselsaure Salze finden sich in der Natur und bilden einen grossen Theil der Mineralien. Mehrere derselben lassen sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in derselben Krystallform künstlich nachbilden. MITSCHERLICH, BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). Manche andere kieselsaure Salze sind blofs Kunstproducte, meistens durch Zusammenschmelzen erhalten. Beim Erkalten erstarren die einfachen kieselsauren Salze meistens krystallisch, nur nicht das kieselsaure Bleioxyd; die Doppelsalze dagegen schmelzen zähe und geben ein Glas. — Die Kieselsäure verbindet sich nach vorzüglich vielen Verhältnissen mit den Basen; am häufigsten kommen folgende vor: 1 At. Basis auf $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 und 4 At. Säure. — Es gibt viele kieselsaure Doppelsalze, und zwar vorzüglich Verbindungen von kieselsaurer Alaunerde mit einem andern kieselsauren Salz. Feldspath. Es gibt auch viele gewässerte kieselsaure einfache und Doppel-Salze. Die Zeolitharten sind

gewässerte Verbindungen der kieselsauren Alaunerde mit einer kieselsauren Basis der Kali- oder Magnesia-Reihe.

Die kieselsauren Salze sind um so leichter durch Säuren, wie Salzsäure, zersetzbar, je stärker die darin enthaltene Basis, je weniger die Kieselerde in der Verbindung vorherrscht und je wasserreicher dieselbe ist, daher manche wasserhaltende Fossilien, z. B. Zeolith, ihre Löslichkeit in Salzsäure durch Glühen verlieren. Hierbei zieht die Salzsäure entweder die Basis aus, unter Abscheidung der Kieselerde, je nach der Natur der Verbindung entweder in Gestalt von Pulver oder von Gallerte, oder sie löst auch diese, zum Theil, oder ganz, besonders bei gröfserer Verdünnung, und liefert dann beim Abdampfen eine Gallerte. — Schwefelsäure, mit wenig Wasser verdünnt, zersetzt bei längerer Digestion fast alle gepulverte kieselsaure Salze. — Alle kieselsaure Salze werden durch Schmelzen mit der 3- bis 5-fachen Menge von Kali- oder Natron-Hydrat, von kohlensaurem Kali oder Natron, oder von Baryt, Strontian, Kalk oder Bleioxyd in verdünnter Salzsäure oder Salpeter-Säure löslich, sie werden *aufgeschlossen*, und die Lösung gibt beim Abdampfen erst eine Gallerte, dann einen trocknen [344] Rückstand, dessen in erhitzter Salzsäure nicht löslicher Theil sich wie Kieselerde verhält. Andalusit, Cyanit, Staurolith und Zirkon bedürfen zum völligen Aufschleifen durch kohlensaures Alkali einer starken Weifsglühhitze, und werden leichter durch Kalihydrat aufgeschlossen. — Aus natürlichen kieselsauren einfachen und Doppel-Salzen, welche Kali, Natron oder Lithon enthalten, scheidet Kalk, durch die sogenannte *nasse Cämentation*, das löslichere Alkali aus. FUCHS. — Entweder glüht man sie, mit Kalk gemengt, und behandelt sie dann mit Wasser. Oder bei mehreren, wie Nephelin, Leucit, Natrolith, Analcim und Chabasit, reicht es schon hin, sie für sich zu glühen, dann feingepulvert mit Kalkmilch zu kochen, oder längere Zeit in der Kälte damit hinzustellen. Auch Thonarten lassen auf diese Weise das wenige Kali oder Natron, das sie enthalten, in das Wasser übertreten; sind sie reich an kohlensaurem Kalk, so bedürfen sie nach dem Glühen blofs der Behandlung mit Wasser. Vulkanische Gebirgsarten, wie Klingstein, geben, auch ungeglüht, bei der Behandlung mit Kalkmilch das Kali oder Natron ab. ZIRKEL (*J. techn. Chem.* 10, 280).

Die gepulverten kieselsauren Salze, mit kieselerdefreiem Flussspath und Vitriolöl in Platingefäfsen erwärmt, entwickeln Fluorsiliciumgas, welches, wenn das Gefäfs mit feuchtem Filz bedeckt ist, an diesen weifse Flocken von Kieselerdehydrat absetzt. — Dasselbe Gas entwickeln sie unter Erhitzung und Aufbrausen, wenn ihr Pulver mit starker Flusssäure übergossen wird. Der Rückstand, mit Schwefelsäure abgedampft, lässt die Basis des kieselsauren Salzes in Verbindung mit Schwefelsäure zurück. — Phosphorsalz vor dem Löthrohr entzieht den kieselsauren Salzen die Basis unter Abscheidung der Kieselsäure. Diese erscheint als eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse; *Kieselskelett*; bei Anwendung von weniger Phosphorsalz zieht sich die geschmolzene Masse in die aufgeschwollene Kieselsäure; bei mehr Fluss schwimmt diese in der Perle. Bei wenig Kieselerde ist das Glas während des Schmelzens klar und trübt sich beim Erkalten; bei noch weniger Kieselerde bleibt es klar. BERZELIUS. — Aus kohlensaurem Natron treiben die kieselsauren Salze vor dem Löthrohr die Kohlensäure unter Aufbrausen aus; die der löslicheren Alkalien und der meisten schweren Metalloxyde geben ein klares Glas; die der erdigen Alkalien und der Erden, je nach dem Verhältniss von Kieselerde

und Säure, bald ein klares, bald ein trübes Glas. Hält die Kieselsäure wenigstens 2mal so viel Sauerstoff, als die Erde, so bleibt durch die Vermittlung der Kieselsäure die Erde im Glase gelöst, und es bleibt klar. Hält die Verbindung weniger Kieselsäure, so gibt sie mit weniger kohlensaurem Natron ein klares Glas; aber mit mehr ein trübes und mit noch mehr eine unschmelzbare Schlacke, sofern durch das Natron immer mehr Erde aus ihrer Verbindung mit der Kieselsäure abgeschieden wird. BERZELIUS. — Alle kieselsaure Salze sind in Wasser unauflöslich, mit Ausnahme des kieselsauren Kali's, Natrons (und Lithons?).

Silicium und Wasserstoff.

Wasserstoff-Silicium. — Wenn man Fluorsilicium durch Kalium zersetzt und die braune Masse mit Wasser auswäscht, [345] so tritt ein Theil des durch das überschüssige Kalium aus dem Wasser freigemachten Wasserstoffs an das Silicium und erzeugt Wasserstoff-Silicium, welches durch Behandlung mit kalter wässriger Flusssäure frei von Kieselerde erhalten wird. Dasselbe verbrennt, wenn man es rasch bis zum Glühen erhitzt, mit großer Lebhaftigkeit. Noch lebhafteres Feuer zeigt es in Sauerstoffgas. Doch verbrennt in der Luft bloß $\frac{1}{3}$, im Sauerstoffgas bloß $\frac{3}{5}$ des Siliciums, weil das übrige von der erzeugten Kieselerde eingehüllt wird. Bei der Verbrennung entsteht immer etwas Wasser, auch nach dem Trocknen im Vacuum bei einer dem Glühpunkte nahen Hitze. Erhitzt man das Wasserstoffsilicium in einem bedeckten Tiegel, so zeigt sich beim Aufheben des Deckels eine schwache Flamme. Erwärmte Flusssäure und erwärmtes wässriges Kali lösen unter Wasserstoffgasentwicklung ein wenig Kieselerde auf. Durch sehr langsames Erhitzen in einem offenen Tiegel bis zum anfangenden Glühen, dann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weißglühen treibt man den Wasserstoff aus, und der Rückstand ist reines, mit wenig erzeugter Kieselerde gemengtes, Silicium. BERZELIUS.

Silicium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Silicium? — Reducirt man Silicium aus Fluor-Silicium-Kallum mit Kallum, nach WÖHLERS Weise (II, 5) bereitet und bloß durch Umschmelzen, nicht durch Destillation, vom Kohlenstoff befreit, so erhält man ein Gemenge von Silicium und Kohlenstoff-Silicium, dunkler, als reines Silicium. Dasselbe liefert beim Verbrennen ohne Gewichtsänderung kohlensaures Gas und ein Gemenge von Kieselerde und unverbranntem, Kohlenstoff-freien Silicium. BERZELIUS.

Silicium und Boron.

Schmelzende Boraxsäure löst keine oder nur höchst wenig Kieselerde.

Silicium und Phosphor.

Silicium in Phosphordampf geglüht, nimmt keinen Phosphor auf. BERZELIUS.

Silicium und Schwefel.

A. Schwefel-Silicium. — Man erhitzt Silicium in Schwefeldampf bis zum Glühen oder man leitet den Schwefeldampf über weißglühendes Silicium; die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. — Das Schwefelsilicium ist weiß, erdig, oder, wenn Silicium im unverbundenen Zu-

stande beigemengt ist, dunkelgrau, schlackig. — Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft langsam zu schwefliger Säure und zu Kieselerde; in der Kälte bleibt es in getrockneter Luft unverändert; an gewöhnlicher feuchter Luft stößt es einen starken Geruch nach Hydrothion aus, und wird allmählig zu Kieselerde; [346] in Wasser zersetzt es sich augenblicklich in sich entwickelndes Hydrothion und sich auflösende Kieselerde; bei wenig Wasser erhält man eine so concentrirte Lösung der Kieselerde, dass sie nach einiger Verdunstung gelatinirt, und nach dem Eintrocknen eine durchsichtige rissige Masse von Kieselerde lässt. — Das Schwefelsilicium ist mit Schwefelkalium verbindbar. BERZELIUS.

B. Schwefelsaure Kieselerde. — Durch Uebersättigen des Kieselerde-Kali's mit sehr verdünnter Schwefelsäure als Auflösung darstellbar.

Silicium, in Ioddampf geglüht, nimmt kein Iod auf. BERZELIUS.

Silicium und Brom.

Brom-Silicium. — Man glüht in einem bedeckten Tiegel ein teiliges Gemenge von Kieselerde, Kleenrufs, Zucker und Oel in dem Verhältnisse, dass die erzeugte Kohle wenigstens die Hälfte der Kieselerde beträgt, bringt die Masse in kleinen Stücken in ein Porcellanrohr, dessen eines Ende mit einer Brom-haltenden Retorte, das andere mit einem Vorstofs und einer mit Eis umgebenen tubulirten Vorlage verbunden ist, und leitet den Bromdampf allmählig durch das glühende Rohr. Das Kohlenoxydgas entweicht durch eine lange, fein ausgezogene Röhre im Tubus der Vorlage; das mit überschüssigem Brom gemischte Bromsilicium sammelt sich in der Vorlage. Man schüttelt dasselbe in einer Retorte mit Quecksilber, und destillirt es vom Bromquecksilber ab. — Farblose Flüssigkeit, viel schwerer als Vitriolöl; gefriert bei — 12 bis — 15°; siedet bei 148 bis 150°; verbreitet an der Luft dicke Nebel. Riecht scharf. Daneben zeigt sich ein ätherischer Geruch, welchen SERULLAS von etwas beigemischtem Bromkohlenstoff ableitet. — Wird durch Wasser schnell, unter starker Wärmeentwicklung, zersetzt. Zersetzt sich unter Vitriolöl in einigen Tagen in Kieselerde und Brom. Verpufft heftig und unter Zerschmetterung der Glasröhre bei gelindem Erwärmen mit Kalium. SERULLAS (*J. Chim. med.* 8, 1; auch *Ann. Chim. Phys.* 8, 1; auch *Pogg.* 24, 341).

Silicium und Chlor.

A. Chlor-Silicium. — 1. Geglühtes, oder Wasserstoff-haltendes Silicium, in Chlorgas erhitzt, entzündet sich und brennt fort, bis es verschwunden ist, zu Chlorsiliciumdampf, der sich beim Erkalten verdichtet. Hält das Chlor Luft beigemengt, so bleibt etwas Kieselerde. BERZELIUS. — 2. Man leitet über ein in der Porcellanröhre stark glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle trocknes Chlorgas. OERSTEDT. (*Schema* 26). Hierzu ist stärkere Hitze nöthig, als sich einem Glasrohr mittelst der Argand'schen Weingelstampe ertheilen lässt. WÖHLER. — Man hat die erhaltene gelbe Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber, [347] und Destilliren vom überschüssigen Chlor zu befreien. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 267).

Wasserhelle Flüssigkeit, vom Aussehen des Aethers. DUMAS. Schwerer als Wasser, leichter als Vitriolöl; gefriert noch nicht bei

— 20°; siedet bei 50°. SERULLAS (*J. Chim. med.* 8, 3). Es verdampft an der Luft fast augenblicklich, mit weißem Nebel, Kieselerde lassend. Es riecht erstickend, dem Cyan etwas ähnlich und röthet Lackmuspapier. BERZELIUS.

				Maafs.	Spec. Gew.
Si	15	17,48	Silic. Dampf?	1	1,0400
2 Cl	70,8	82,52	Chlorgas	2	4,9086
SiCl ³	85,8	100,00	Chlorsilic. Dampf	1	5,9486

Das Chlorsilicium schwimmt, auf Wasser geschüttet, zuerst auf dessen Oberfläche und löst sich dann zu salzsaurer Kieselerde auf, wobei, wenn das Wasser vorwaltet, nur wenig Kieselerde niederfällt, während sich bei gleichen Maassen beider Flüssigkeiten sogleich eine aufgequollene Kieselgallerte erzeugt. BERZELIUS. Auch auf Vitriolöl zersetzt sich das Chlorsilicium in Kieselerde und Salzsäure. SERULLAS. Kalium, im Chlorsiliciumdampf erhitzt, verbrennt zu Chlorkalium und Silicium. BERZELIUS. Geschmolzenes Kalium, in tropfbares Chlorsilicium geträpelt, bewirkt eine Verpuffung. Man kann Chlorsilicium über Kalium bis zum Kochen erhitzen, ohne Zersetzung, wohl weil der Siedpunkt des Chlorsiliciums noch unter dem Schmelzpunkte des Kaliums liegt. SERULLAS.

B. *Salzsaure Kieselerde.* — Wird wie die schwefelsaure erhalten, oder durch Auflösen des Chlorsiliciums in Wasser. Im Verhältniss, als beim Abdampfen dieser Lösung die Säure entweicht, scheidet sich die Kieselerde als eine Gallerte ab.

〔C. *Chlor-Schwefel-Silicium.* Entdeckt von ISIDOR PIERRE (*Ann. Pharm.* 69, 73). Bildet sich wenn man ein Gemenge von Chlorsiliciumdampf und vollkommen trocknes Hydrothiongas durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet. — Es entsteht zugleich eine große Menge Salzsäure, welche mit dem überschüssigen Chlorsilicium und Spuren von unzersetztem Hydrothion entweicht.

Darstellung. Man leitet in eine tubulirte Retorte mit Chlorsilicium einen Strom von Hydrothiongas mittelst einer Glasröhre, welche genau unter der Oberfläche der Flüssigkeit mündet. — Die Retorte wird durch einen guten Kork mit einem Porcellanrohr verbunden, an dessen anderes Ende eine U-förmige Röhre befestigt ist, die beständig kalt erhalten wird. Das Porcellanrohr wird zum Rothglühen erhitzt und sobald das Gemisch hindurch strömt, verdichtet sich in der U-förmigen Röhre rasch eine rauchende Flüssigkeit. Diese klärt sich beim ruhigen Stehen und wird darauf destillirt, indem der zwischen 90° und 100° übergehende Theil besonders aufgefangen wird. Man unterbricht die Destillation, sobald der brennige Inhalt der Retorte anfängt, weisse Dämpfe zu entwickeln. — Das Destillat ist eine farblose, durchsichtige, wasserähnliche Flüssigkeit, die bei 100° siedet und ohne Rückstand destillirt, ihr spec. Gewicht ist = 1,45. Hat einen stechenden widerlichen Geruch, der zugleich an Hydrothion und Chlorsilicium erinnert. — Wird in Berührung mit Wasser zersetzt, indem sich Hydrothiongas, Salzsäure, Kieselerde und eine geringe Menge freien Schwefels bildet.

	Berechnung.		PIERRE
Si	21,34	19,70	19,54
S	16,00	14,82	15,01
2 Cl	70,80	65,47	65,79
SiSCl ³	108,14	100,00	100,34

Die Dampfdichte wurde bei 3 Versuchen zu 4,78, 5,24 und 5,23 gefunden. Die nach der Annahme, dass eine Verdichtung zu 3 Maafs stattgefunden hat, berechnete Dampfdichte ist 5,00. W.]

Silicium und Fluor.

A. Fluorsilicium. — *Fluorsiliciumgas, Fluorkiesel, Fluorkieselgas, flussspathsaures Gas, flusssaures Gas, kieselflusssaures Gas, Flusssäurekiesel-erdegas, Gas acide fluorique, Gas fluorique silicé.* — Bildet sich beim Zusammenbringen der Flusssäure mit Kieselerde oder einem Kieselerde-haltigen Körper, wie Glas. Wasserfreie Flusssäure erhitzt sich auf Glas und entwickelt unter Sieden Fluorsiliciumgas. — Auf dieser Bildung von Fluorsilicium, wenn verdünnte Flusssäure oder Flusssäuredampf auf Glas wirkt, beruht das *Ätzen in Glas*.

Darstellung. Flussspathpulver, mit gepulvertem Glas oder Sand gemengt, wird mit Vitriolöl in einem Gasentwicklungsapparate gelinde erhitzt; das Gas wird über Quecksilber in durch Erhitzen getrockneten Gläsern aufgefangen. Sind die Gefäße mit einem Hauch von Feuchtigkeit bedeckt, so überziehen sie sich unter Trübung mit Kieselerde, die sich nicht mehr fortschaffen lässt. BERZELIUS.

[348] **Eigenschaften.** Farbloses Gas. Spec. Gew. (1,262). Riecht eigenthümlich stechend und erstickend, dem salzsauren Gase ähnlich; röthet nach J. DAVY selbst sorgfältig getrocknetes Lackmuspapier; macht an der Luft weisse Nebel. Nicht brennbar; unterhält nicht das Verbrennen der Kerze oder des Holzes.

				Maafs.	Spec. Gew.
Si	15	28,63	Silic. Dampf?	1	1,0400
2 F	37,4	71,37	Fluorgas?	2	2,5928
SIF ²	52,4	100,00	Fluorsilic. Gas	1	3,6328
Oder:			J. DAVY.		BERZELIUS.
SiO ²	31	59,16	61,4	59,1 bis	58,976
2 (F—O)	21,4	40,84	38,6	40,9 „	41,024
SIF ²	52,4	100,00	100,0	100,0 „	100,000

Unter F—O ist hypothetisch trockne Flusssäure zu verstehen.

Zersetzungen. 1. Wasser absorbirt das Gas in grosser Menge, und zersetzt es dabei in Kieselerde, von der sich $\frac{1}{3}$ als Hydrat in weissen voluminösen Flocken, welche die Flüssigkeit bald in einen dicken, durchscheinenden, gallertartigen, an der Luft rauchenden Brei verwandeln, niederschlägt, und in, im Wasser aufgelöst bleibende, dreifach-flusssaure Kieselerde. BERZELIUS. ($3\text{SIF}^2 + 6\text{HO} = 2\text{SiO}^2, 3\text{HF} + \text{SiO}^2$.) Das Wasser absorbirt die ersten Mengen Fluorsiliciumgas schnell, dann, wenn es durch das abgeschledene Kieselerdehydrat dick geworden ist, langsam. In 24 Stunden nehmen 10 Th. Wasser, mit überschüssigem Fluorsiliciumgas in Berührung, 140,6 Th. auf. BERZELIUS. $100:140,6 = 108:151,8$; 108 sind 12 At. Wasser; 151,8 sind beinahe 3 At. Fluorsilicium; hiernach zersetzen sich 3 At. Fluorsilicium mit 6 At. Wasser und 6 andere At. Wasser bleiben theils mit der Kieselerde zu Hydrat, theils mit der dreifach flusssauren Kieselerde verbunden, ohne noch weiter auf Fluorsilicium einzuwirken. Vielleicht ist das gallertartige Gemenge: $2(\text{HO}, \text{HF} + \text{SiO}^2, 2\text{HF} + \text{Aq}) + \text{SiO}^2, 2\text{HO}$. — Nach J. DAVY absorbirt 1 Maafs Wasser 265 Maafs Fluorsiliciumgas; dies gibt auf 108 Th. Wasser 134 Th. Fluorsilicium. — Das sich ausscheidende Kieselerdehydrat ist etwas in Wasser löslich; daher beträgt die Kieselerde nach dem Auswaschen, statt $\frac{1}{3}$, nur ungefähr $\frac{1}{4}$ von der aus dem Fluorsilicium im Ganzen

erzeugten Kieselserde. Nach gutem Auswaschen ist sie völlig frei von Fluor. Die von dem Kieselserdehydrat ohne alles Auswaschen abfiltrirte saure Flüssigkeit, mit Kali gesättigt, liefert blos Fluorsilicium-Kalkum; ist ihr dagegen das Waschwasser beigemischt, welches etwas von dem gefällten Kieselserdehydrat gelöst hat, so gelatinirt die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Kali beim Abdampfen durch die überschüssige Kieselserde. **BERZELIUS**. — Bringt man mit Fluorsilicium gesättigtes Wasser mit salzsaurem Gase zusammen, so verwandelt sich die Gallerte unter Absorption desselben; Verschwinden der Kieselserde und Entwicklung von Fluorsiliciumgas in wässrige Salzsäure. **J. DAVY**.

2. Krystallisirte (nicht die trockne) Boraxsäure absorbirt das Fluorsiliciumgas langsam unter Aufschwellen zu einem weissen, nicht rauchenden Pulver. Hierbei nehmen 100 Th. (2 At.) krystallisirte Boraxsäure 129,02 Th. (3 At.) Fluorsilicium auf. **BERZELIUS**. ($2(\text{BO}_3, 3\text{HO}) + 3\text{SiF}^2 = 2(\text{BO}_3, 3\text{HF}) + 3\text{SiO}^2$); [349] hiernach könnten sich 2 At. dreifach flusssaure Boraxsäure und 3 At. Kieselerde bilden. — Das Pulver nimmt anfangs das Wasser nicht an, tritt dann an dasselbe unter schwacher Wärmeentwicklung dreifach flusssaure Boraxsäure ab, während Kieselerdehydrat zurückbleibt. Jedoch löst sich ungefähr $\frac{1}{4}$ der Kieselerde auf, durch Ammoniak und andere Basen fällbar, und die ungelöste Kieselerde entwickelt beim Glühen stehende Dämpfe, ist also wohl ein anderes Doppelsalz mit Ueberschuss an Kieselerde. **BERZELIUS**.

3. Wässrige salzfähige Basen schlagen entweder, gleich dem Wasser, nur $\frac{1}{3}$ der Kieselerde nieder, und bilden Fluorsiliciummetall, wie das Kali, oder sie fällen alle Kieselerde, und bilden einfache Fluorometalle, wie das Natron.

4. Mehrere trockne Alkalien, Erden und schwere Metalloxyde absorbiren das Fluorsiliciumgas unter Wärme- und zum Theil Feuer-Entwicklung, wie es scheint, ein Gemisch von Kieselerde und Fluorometall erzeugend. — Gebrannter Kalk erglüht im Gase durch die ganze Masse (bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist Erhitzung zur Einleitung der Verbindung nöthig; auch Beimengung von kohlen-saurem Kalk hindert die Wirkung); es entsteht, ohne Sauerstoffgasentwicklung, eine geschmacklose, nicht in Wasser lösliche Masse, welche vor dem Löthrohr unter bläulich weissem Phosphoresciren zu einer trocknen glasritzenden Masse zusammenbackt, durch Salzsäure langsam in sich lösendes Fluorcalcium und zurückbleibende gallertartige Kieselerde zersetzt wird, und mit Vitriolöl durch Entwicklung von Fluorsilicium heftig aufbraust und 123,7 Procent Gyps liefert. Hiernach hält diese Masse 2 At. Kalk auf 1 At. Fluorsilicium. **J. DAVY**. [Oder 2 At. Fluorcalcium auf 1 At. Kieselerde: $2\text{CaO} + \text{SiF}^2 = 2\text{CaF} + \text{SiO}^2$; für **DAVY**'s Ansicht spricht der Umstand, dass die Kieselerde bei der Behandlung mit Salzsäure als Hydrat bleibt; doch ist dies auch aus der Annahme erklärlich, dass die Kieselerde mit dem Fluorcalcium chemisch verbunden ist]. — Auch Baryt und Alaunerde nehmen Fluorsiliciumgas auf, doch in geringerer Menge, und entwickeln es dann wieder mit Vitriolöl. — Bittererde absorbirt es ebenfalls, ohne Erglühen, und bildet eine vor dem Löthrohr unschmelzbare, nicht in Wasser lösliche Masse, die sich gegen Salz- und Schwefel-Säure wie die Calciumverbindung verhält. — Auch Mangan-, Antimon-, Quecksilber- und Eisen-Oxyd absorbiren etwas Gas, letzteres am meisten; durch Vitriolöl auszutreiben. **J. DAVY**. — Fluorsiliciumgas, über erhitzten Baryt geleitet, wird rasch unter Feuerentwicklung verschluckt, im Verhältniss von 85,62 Th. (4 At.) Baryt auf 14,38 Th. (1 At.) Fluorsilicium. **DUMAS**. [$4\text{BaO} + \text{SiF}^2 = 2\text{BaO}, \text{SiO}^2 + 2\text{BaF}$; hiernach würde ein Gemenge von 1 At. halb-kieselsaurem Baryt und 2 At. Fluorbaryum entstehen.] — Trockne kohlen-saure Alkalien und boraxsaure Salze wirken in der Kälte auf das Fluorsiliciumgas nicht ein. **BERZELIUS**.

5. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wenig auf das Fluorsiliciumgas ein; darin bis zum Schmelzen erhitzt, schwärzt es

sich, verbrennt dann mit dunkelrother Flamme, absorbirt so viel Maafse von diesem Gase, als es mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und bildet eine dunkelbraune, spröde Masse. GAY-LUSSAC u. THENARD. Das Kalium wird beim Erhitzen erst weiß, dann dunkler, dann schwarz und entzündet sich gleich darauf. Die gebildete [350] harte, porose Masse ist ein Gemenge von Fluorkalium, Fluor-Siliciumkalium und Silicium-Kalium. Wasser löst aus der Masse unter heftiger Wasserstoffgasentwicklung Kali, Fluorkalium, dann beim Auskochen Fluorsilicium-Kalium auf, und lässt Wasserstoff-haltendes Silicium nebst Kieselerde. BERZELIUS. Aehnlich wirkt das Natrium. GAY-LUSSAC u. THENARD. — 6. Leitet man das Gas durch einen weißglühenden, mit Eisenspänen gefüllten, Flintenlauf, so wird nur wenig absorbirt, und das Eisen ist mit einer dünnen Lage von Silicium und von Fluoreisen bedeckt, welche die weitere Einwirkung hindert. Löst man das Fluoreisen in Wasser, so bleibt eine dünne Schicht Silicium. BERZELIUS. — Nicht zersetzend auf das Fluorsiliciumgas wirken: Wasserstoffgas im Sonnenlichte; Kohle, darin geglüht; Phosphor, Schwefel oder Iod, darin sublimirt; Chlorcalcium, darin geglüht; chloresures Kali oder Zink, darin geschmolzen. J. DAVY.

Verbindungen. a. Mit Stickoxyd und den Sauerstoffsäuren des Stickstoffs. — b. Mit Ammoniak.

c. Mit andern Fluormetallen zu *Fluor-Siliciummetallen* oder *Kiesel-Fluormetallen*. Man erhält dieselben: 1. indem man ein reines, oder gewässertes oder kohlen-saures Metalloxyd, oder bei Zink und Eisen auch das Metall, in dreifach-flusssaurer Kieselerde löst, bis diese beinahe gesättigt ist, und, wofern die Verbindung nicht unauflöslich ist, sie durch Abdampfen in Platingefäßen vom Wasser scheidet. Tritt hierbei von überschüssiger Kieselerde Gelatiniren ein, so fügt man wenig Flusssäure hinzu, die sich bei weiterem Abdampfen mit der Kieselerde als Fluorsilicium verflüchtigt. — 2. Man bringt das Fluorsilicium mit einem andern trocknen oder gelösten Fluormetall, welches das Gas leicht absorbirt, oder mit einem angefeuchteten reinen oder kohlen-sauren Metalloxyd in Berührung, welches einen Theil des Siliciums als Kieselerde abscheidet. — In diesen zusammengesetzten Fluormetallen ist immer 1 At. Fluorsilicium mit 1 At. des andern Fluormetalls vereinigt. — Digerirt man daher zweifach-flusssaures Natron mit Kieselerde, so verwandelt sich die saure Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische; denn es entsteht neben Fluor-Siliciumnatrium, welches niederfällt, einfach-flusssaures Natron, welches alkalisch reagirt, BERZELIUS. $2(\text{NaO}, 2\text{HF}) + \text{SiO}^2 = \text{NaF}, \text{SiF}^2 + \text{NaO}, \text{HF} + 3\text{HO}$. — Die löslichen Fluorsiliciummetalle röthen Lackmus, und schmecken meistens säuerlich bitter. — Sie verlieren bei fortgesetztem Glühen alles Fluorsilicium, während das andere Fluormetall zurückbleibt. Halten sie Wasser, so erhebt sich neben dem sich entwickelnden Fluorsiliciumgas ein weißes, aus sehr feinen Tropfen bestehendes, durch Hitze von einem Ort zum andern zu jagendes, Sublimat, welches concentrirte *zweifach-flusssaurer Kieselerde* zu sein scheint, und bei Zutritt der Feuchtigkeit haltenden, Luft Kieselerde absetzt. — Beim Glühen mit Kalium zersetzen sich wenigstens mehrere in Silicium und Fluorkalium, während das mit dem Fluorsilicium [351] verbunden gewesene andere Fluormetall entweder unzersezt bleibt oder auch sein Fluor an das Kalium abtritt. Dem Kalium ähnlich wirkt in der Glühhitze das Eisen. BERZELIUS. — Mit Vitriolöl entwickeln die Fluorsilicium-Metalle zuerst unter

Aufbrausen Fluorsiliciumgas, dann bei einer Hitze, die bei der Calcium- und Baryum-Verbindung über 100° steigen muss, wasserfreie Flusssäure. Salz- und Salpeter-Säure treiben die Kieselflusssäure nur theilweise aus. Umgekehrt werden salpetersaure und salzsaure Salze durch Kieselflusssäure mit Ausnahme der Kalisalze nur unvollkommen zersetzt. Ueberschüssige Flusssäure wirkt nicht zersetzend, sondern geht beim Erhitzen unverändert über. Ein Alkali zu der wässrigen Lösung eines Fluorsilicium-Metalls gefügt, zersetzt beim Kochen das Fluorsilicium der Verbindung durch Aufnahme des Fluors und Fällung von Kieselerde. [z. B. $\text{NaF}, \text{SiF}_2 + 2\text{NaO} = 3\text{NaF} + \text{SiO}_2$; oder wenn man annimmt, dass die Fluorsilicium-Metalle sich mit Wasser in flusssaure Kieselerde-salze verwandeln: $(\text{NaO}, \text{HF} + \text{SiO}_2, 2\text{HF}) + 2\text{NaO} = 3(\text{NaO}, \text{HF}) + \text{SiO}_2$.] Die Kieselerde fällt bei den Salzen der leichter löslichen Alkalien für sich nieder; bei denen der erdigen Alkalien: mit Fluor-Baryum, -Strontium oder -Calcium gemengt; bei den Salzen der Erden und schweren Metalloxyde, sofern diesen durch das fällende Alkali ebenfalls die Flusssäure entzogen wird: in chemischer Verbindung mit diesen, als einfach kieselsaures Salz. [z. B. $\text{MgF}, \text{SiF}_2 + 3\text{NaO} = \text{MgO}, \text{SiO}_2 + 3\text{NaF}$; oder: $(\text{MgO}, \text{HF} + \text{SiO}_2, 2\text{HF}) + 3\text{NaO} = \text{MgO}, \text{SiO}_2 + 3(\text{NaO}, \text{HF})$.] Selbst wenn das fällende Alkali Ammoniak und die neben der Kieselerde vorhandene Basis des Doppelsalzes darin löslich ist, so fällt mit der Kieselerde eine bestimmte Menge dieser Basis nieder. BERZELIUS. Auch kohlen-saure Alkalien zersetzen beim Kochen Fluorsilicium-Metalle unter Aufbrausen. BERZELIUS. H. ROSE.

Gewässerte Fluorsilicium-Metalle oder flusssaure Kieselerde-salze. — Die meisten Fluorsilicium-Metalle sind leicht in Wasser löslich, nur die des Kali's, Natrons, Lithons, Baryts, Kalkes und der Yttererde schwierig. BERZELIUS. Die Lösung liefert häufig Wasser-haltende Krystalle. Mehrere von diesen verlieren ihr Wasser an der Luft durch Verwittern, alle durch Erhitzen.

B. Dreifach flusssaure Kieselerde. — *Kieselflusssäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, kieselhaltige Flussspathsäure, Acide fluorique sous-silicé.* — Nur in Verbindung mit Wasser bekannt. — Bildet sich bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser (II, 329), und beim Auflösen von Kieselerde in verdünnter Flusssäure. — *Darstellung.* Man bringt in eine Glasretorte ein getrocknetes inniges Gemenge von 4 Th. Flussspath und 2 bis 3 Th. Quarzsand oder Glasstaub, gießt hierzu 5 Th. Vitriolöl, mengt das Ganze, welches höchstens die Hälfte der Retorte einnehmen darf, durch Schütteln vollständig, erhitzt es sehr langsam im Sandbade, zuletzt beinahe [352] bis zum Glühen, und leitet das sich entwickelnde Fluorsiliciumgas zu Wasser. — Da sich eine enge Röhre, durch welche das Gas ins Wasser geleitet wird, gleich durch Kieselerde verstopfen würde, so verfährt man nach einer der 4 folgenden Weisen: a. Man verblodet den Retortenhals mit einer knieförmig gebogenen Röhre, deren unteres Ende in Quecksilber taucht. THENARD. Man hat zu verhüten, dass kein Wasser in die Röhre über das Quecksilber gelangt; daher muss auch das Gemenge von Flussspath und Sand in der Hitze getrocknet sein, und das Vitriolöl darf auf 1 At. Schwefelsäure nicht mehr als 1 At. Wasser halten. — b. Man passt in den Retortenhals mittelst Kork eine weite und sehr kurze, einfach gebogene Röhre, befestigt an ihr unteres Ende die engere Oeffnung eines abgesprengten Vorlagenhalses, während seine weitere fast auf den Boden eines, zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser gefüllten, Stielguttropfes taucht. GM. — c. Man verbindet den Retortenhals mit einer gebogenen Röhre, welche in eine zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser gefüllte große Flasche leitet, ohne in dieses zu tauchen, und befördert die Absorption durch öfteres

Schütteln. **BERZELIUS.** — d. Man steckt den langen Hals der Retorte in eine nur theilweise mit Wasser gefüllte langhalsige Vorlage, die man öfters schüttelt, um die Wände feucht zu erhalten. Es entweicht kein Gas und die Kieselerde scheidet sich als schwere Rinde ab, von der die Flüssigkeit leicht abzufiltriren ist. **MAUS** (*Pogg.* 11, 86). — Man bringt das Gemenge von wässriger Säure und Kieselgallerte auf reines Leinen und presst aus. Wenn man die Kieselerde mit Wasser auswäscht, erhält man noch mehr Kieselflussssäure, jedoch mit überschüssiger Kieselerde, da das Wasser einen Theil des Kieselerdehydrats löst, **BERZELIUS.** — 2. Auch kann man in, mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnte, künstlich erkältete Flusssäure Bergkrystallpulver bis zur Sättigung werfen, und die Flüssigkeit vom Ungelöstgebliebenen abgießen. Die Lösung erfolgt anfangs ruhig, zuletzt entwickelt sich bei überschüssigem Bergkrystall und concentrirter Säure Fluorsiliciumgas. **BERZELIUS.** — Die erhaltene Säure lässt sich in Glasgefäßen aufbewahren. **J. DAVY, BERZELIUS.**

Die Kieselflussssäure schmeckt sehr sauer, der wässrigen Salzsäure ähnlich; reizt die Haut wie die Salzsäure; röthet stark Lackmus.

Berechnung a.			Berechnung b.			Berechnung c.		
HF	19,7	27,32	SiO ²	31	34,41	HO, HF	23,7	28,96
SiF ²	52,4	72,68	3 HF	59,1	65,59	SiO ² , 2HF	70,4	71,04
HF, SiF ²	72,1	100,00	SiO ² , 3HF	90,1	100,00	HO, HF, SiO ² , 2HF	99,1	100,00

Nach der Berechnung a wäre die Kieselflussssäure zu betrachten als ein Fluorsiliciummetall, in welchem das 1 At. Metall durch 1 At. Wasserstoff vertreten ist; nach der Berechnung b als dreifach flusssaure Kieselerde; nach der Berechnung c entspräche sie einem gewässerten Fluorsiliciummetall, wenn man annimmt, dasselbe gebe mit Wasser flusssaures Kieselerde-Metalloxyd (z. B. $KF, SiF^2 + 3HO = KO, HF + SiO^2, 2HF$); alsdann ist in der Kieselflussssäure das Metalloxyd (KO) durch HO vertreten. Aber in solchen wasserfreien Zuständen, wie sie bei Berechnung a, b und c angenommen sind, lässt sich die Kieselflussssäure nicht erhalten. Die möglichst concentrirte hält nach **BERZELIUS** noch 3 At. Wasser mehr, als bei Berechnung c, = $HO, HF + SiO^2, 2HF + 3 Aq$.

Die Kieselflussssäure verdampft schon bei 40° allmählig, ohne einen Rückstand zu lassen; verdampft sie auf Glas, [353] so greift sie dieses an; denn es entweicht zuerst Fluorsilicium, und der Rückstand wird immer reicher an Flusssäure und verdampft endlich ebenfalls. Daher greift die Säure beim Verdunsten das Glas an, dagegen nicht beim Aufbewahren in verschlossenen Glasgefäßen. Auch unter der Glocke der Luftpumpe über Vitriolöl verdunstet, greift sie die Glocke an, weil nach der Entwicklung von Fluorsiliciumgas eine Flusssäure-reichere Verbindung verdunstet. **BERZELIUS.** — Boraxsäure bildet mit der Flüssigkeit, unter Niederschlagung der Kieselerde, dreifach flusssaure Boraxsäure. **J. DAVY.** ($SiO^2, 3HF + BO^3 = BO^3, 3HF + SiO^2$). — Vitriolöl oder salzsaures Gas entwickelt durch Wasserentziehung Fluorsiliciumgas. **J. DAVY.** — Ueberschüssiges Ammoniak und Natron (so wie die meisten übrigen Salzbasen, **BERZELIUS**) bildet mit ihr ein flusssaures Salz unter Fällung aller Kieselerde. **J. DAVY.** — Die Salze des Ammoniaks, Kali's und Natrons geben damit einen durchsichtigen, gallertartigen, anfangs kaum bemerklichen Niederschlag; die des Baryts einen weissen, krystallischen, nach einigen Augenblicken zu erkennenden. Auch aus vielen andern Salzen fällt die Kieselflussssäure Fluorsiliciummetall. **BERZELIUS.**

Die concentrirte Kieselflussssäure zieht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft so lange Feuchtigkeit an, bis sie auf einen gewissen Grad von Verdünnung kommt; die sehr verdünnte lässt an der Luft so lange Wasser verdunsten, bis sie auf denselben Grad zurückgeht. **BERZELIUS.**

Silicium und Stickstoff.

A. *Salpetersaure Kieselerde*. — Wie die salzsaure.

B. *Kieselerde - Ammoniak*. — Wässriges reines Ammoniak löst ziemlich viel frisch gefällte Kieselerde auf, kohlensaures nur sehr wenig. KARSTEN (*Pogg.* 6, 357).

C. *Chlorsilicium - Ammoniak*. — Man sättigt Chlorsilicium mit trockenem Ammoniakgas. — Weisse Masse, der Wirkung des Feuers widerstehend, durch Wasser zersetzbar. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44 319). $[3\text{NH}_3, \text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_3, \text{HCl}) + \text{SiO}_2 + \text{NH}_3]$

PERSOZ.			
3 NH ³	51	37,28	37,559
SiCl ²	55,8	62,72	62,441
3 NH ³ , SiCl ²	136,8	100,00	100,000

D. Das *Fluorsilicium* ist mit *Stickoxyd*, *salpetriger*, *Untersalpeter*- und *Salpeter-Säure* verbludbar. Einfach-gewässerte Salpetersäure (HO, NO⁵) absorbiert das Fluorsiliciumgas reichlich und bildet eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher weder Wasser noch Alkalien Kieselerde fällen. KÜHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* 77, 116; auch *Ann. Pharm.* 39, 319).

E. *Fluorsilicium - Ammoniak*. — 1 Maafs Fluorsiliciumgas verdichtet sich, bei welchem Verhältnisse auch die 2 Gase [354] gemengt werden, mit 2 Maafsen Ammoniakgas zu einem weissen, ohne Zersetzung verflüchtigen Pulver. Auch kohlensaures Ammoniak wird in der Temperatur, bei der es sich sublimirt, durch Fluorsilicium zersetzt. — Das Pulver wird durch salzsaures Gas in Salmiak und Fluorsiliciumgas zersetzt. Es löst sich in Wasser unter Fällung von $\frac{1}{4}$ der Kieselerde zu flusssaurem Kieselerde - Ammoniak. J. DAVY. — $[2(\text{NH}_3, \text{SiF}_2) + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_3, \text{HF} + \text{SiO}_2, 2\text{HF}) + \text{NH}_3, \text{HF} + \text{SiO}_2]$; hiernach sollte die Hälfte der Kieselerde ausgeschieden werden, und die Flüssigkeit müsste außer 1 At. flusssaurem Kieselerde-Ammoniak noch 1 At. flusssaures Ammoniak halten.]

J. DAVY.			
NH ³	17	24,49	24,5
SiF ²	52,4	75,51	75,5
NH ³ , SiF ²	69,4	100,00	100,0

F. *Fluorsilicium-flusssaures Ammoniak* und *flusssaures Kieselerde - Ammoniak*. — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Salmiak mit Fluor-Siliciumkalium oder mit Fluor-Siliciumnatrium in einem Glase bis zur Sublimation der Verbindung. BERZELIUS. — 2. Man neutralisirt dreifach-flusssaure Kieselerde mit verdünntem Ammoniak. Beim Neutralisiren der Kiesel-flusssäure mit Ammoniak fällt ein wenig Kieselerde nieder, und die noch in Krystallform bleibende Mutterlauge hält reine Flusssäure oder zweifach-flusssaures Ammoniak. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, er würde die Kieselerde noch vollständiger fällen. BERZELIUS. — Das Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in wasserhaltigen, grossen, kurzen, glänzenden, durchsichtigen, 4seitigen, J. DAVY, 6seitigen, BERZELIUS, Säulen. Verknistert beim Erhitzen schwach, und lässt sich, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung, zu einer zusammenhängenden krystallischen Masse sublimiren. BERZELIUS. Schmeckt sehr salzig, röthet Lackmus. J. DAVY.

Fluorsiliciumammonium.			Flusssaures Kieselerde-Ammoniak.	
NH ³ , HF	36,7	41,19	NH ³ , HF	36,7 34,27
SiF ²	52,4	58,81	SiO ² , 2HF	70,4 65,73
NH ³ , HF + SiF ²	89,1	100,00	NH ³ , HF + SiO ² , 2 HF	107,1 100,00

Der Wassergehalt der krystallisirten Verbindung ist noch nicht durch Versuche ermittelt.

Die Auflösung des Salzes, in gläsernen Gefäßen eingekocht, löst Kieselerde aus ihnen auf, die beim Verdünnen mit Wasser wieder niederfällt. J. DAVY. — Schwefelsäure entwickelt daraus Fluorsiliciumgas und Flusssäure; salzsaures Gas wirkt weniger ein, concentrirte Salzsäure gar nicht. J. DAVY. — Kali bildet, unter Entwicklung von Ammoniak, Fluor-Siliciumkalium, ohne Kieselerde zu fallen; Natron wirkt nach J. DAVY dem Kali ähnlich, nach GAY-LUSSAC u. THENARD fällt es alle Erde; Ammoniak schlägt alle Kieselerde nieder, flusssaures Ammoniak bildend. J. DAVY. Nach GAY-LUSSAC u. THENARD und nach BERZELIUS [355] bleibt hierbei etwas Kieselerde in der wässrigen Flüssigkeit gelöst. — Das Salz ist leicht in Wasser auflöslich, zerfließt aber nicht an der Luft, J. DAVY, BERZELIUS.

Silicium und Kalium.

A. *Silicium-Kalium*. — Beide Stoffe vereinigen sich in der Hitze ohne merkliche Feuerentwicklung. Die Verbindung ist bei größerem Gehalt an Kalium dunkelgraubraun und völlig in Wasser, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu kieselsaurem Kali löslich; die weniger Kalium haltende Verbindung, welche bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Kalium, so wie durch starkes Glühen der kaliumreicheren Verbindung erhalten wird, lässt bei der Behandlung mit Wasser Silicium ungelöst. BERZELIUS. Leitet man den Dampf des Kalliums über glühende Kieselerde, so entsteht kieselsaures Kali und Silicium-Kalium, welches sich völlig in Wasser löst. Verjagt man jedoch zuvor das meiste Kalium durch heftiges Glühen, so bleibt bei der Behandlung der glasigen Masse mit Wasser, dann mit Flusssäure, etwas Silicium. BERZELIUS.

B. *Kieselsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Kieselerde, mit überschüssigem kohlen-sauren Kali geschmolzen, treibt so viel Kohlensäure aus, dass der Sauerstoffgehalt derselben dem der Kieselerde gleich ist. H. ROSE (*Geb.* 73, 84). Also treibt 1 At. SiO_2 1 At. CO_2 aus. Man schmelzt 31 Th. Kieselerde mit 69,2 Th. kohlen-saurem Kali zusammen (= 1 Th. : $2\frac{1}{4}$ Th.). — Wasserbhelles Glas, an der Luft zerfließend.

KO	47,2	60,36
SiO ₂	31	39,64
KO, SiO ₂	78,2	100,00

BERZELIUS schmelzte 1 Th. Kieselerde mit 4 Th. Kalihydrat zusammen, kühlte langsam ab, bis die Masse zur Hälfte erstarrt war, und goss das Uebrige ab. Hier blieben perlgänzende Krystalle von kieselsaurem Kali; doch ist die Zusammensetzung nicht angegeben.

b. *Wässriges*. — *Kieselfeuchtigkeit, Liquor Silicum*. — 1. Durch Auflösen der geschmolzenen Verbindung in Wasser. — 2. Durch Auflösen der Kieselerde in Kalilauge. Die frisch gefällte, nicht geglühte, Kieselerde löst sich schon in kaltem wässrigen Kali, unter Wärmeentwicklung; auch nach starkem Glühen löst sich die künstliche Kieselerde völlig, aber langsam in kalter, schnell in kochender Kalilauge. Wie die gefällte Kieselerde, verhalten sich die Opalarten, von welchen der Hyalith sich am langsamsten in kalter Lauge löst. Selbst sehr fein gepulverter Quarz löst sich gar nicht in kalter Kalilauge, nur äußerst langsam und schwierig in kochender. FUCHS (*Schw.* 24, 375; 67, 418). Bei dreimaligem Einkochen des gepulverten Bergkrystalls mit Kalilauge [wohl bis Kalihydrat bleibt], erfolgt Auflösung. LOWITZ (*Crell Ann.* 1799, 2, 375).

Auch Glas löst sich verschieden leicht in erhitzter Kalilauge zu einer ähnlichen Flüssigkeit.

Die Kieselfeuchtigkeit ist wasserhell (zufällig durch kiesel-sauren Kalk u. s. w. getrübt), schmeckt und reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend. — Säuren entziehen ihr das Kali. Eine unzureichende Menge Säure fällt nach DALTON [356] eine Verbindung des Kali's mit überschüssiger Kieselerde; eine gröfsere Menge fällt die Kieselerde als gallertartiges Hydrat, doch bleibt um so mehr Kieselerde in der Flüssigkeit gelöst, je verdünnter und mit je mehr Säure übersättigt sie ist. — [Nach DOVKHI (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 40) fällt ein Ueberschuss von Säure, die tropfenweis zu einer Lösung von kiesel-saurem Kali gesetzt wird, deren spec. Gewicht zwischen 36° und 24° Baumé liegt, $\frac{9}{10}$ der Kieselerde, aus einer Lösung von 8° B. werden $\frac{4}{10}$ gefällt, während eine Lösung von 6° B. die ganze Menge der Kiesel-säure zurückhält. Wird die Säure nicht tropfenweise sondern auf einmal zugesetzt, oder die Kiesel-erdelösung in die Säure gegossen, so wird selbst in concentrirten Lösungen kein Niederschlag erhalten. Ein Zusatz von Chlorkalium aber macht eine Lösung von 6° B. durch Salzsäure fällbar. Die Kieselerde scheint sich in dem Augenblick, wo sie frel wird, mit der Säure zu verbinden; denn wenn man die Säure tropfenweise mit Kali neutralisirt, so wird die ganze Menge der Kiesel-erde ausgefällt. — Kohlensäure und zweifach kohlensaurer Alkalien fällen Kieselerde aus ihren Lösungen, so dass die Masse eine kleisterartige Consistenz bekommt und geronnenem Eiweifs ähnlich wird; der Niederschlag ist in Säuren unlöslich. W.] Aus der concentrirten Kieselfeuchtigkeit fällen Säuren sogleich Kieselgallerte; diese, einmal erzeugt, löst sich nur schwierig in überschüssiger Säure. — Fügt man zu verdünnter Kieselfeuchtigkeit, welche wenigstens $\frac{1}{3}$ Kieselerde hält, nur die zur Neutralisation des Kali's nöthige Säuremenge, so ist das Gemisch anfangs klar, trübt sich aber nach BERGMAN (*Opusc.* 3, 315) beim Kochen sogleich, und langsam bei der gewöhnlichen Temperatur unter Absatz schleimiger Flocken, welche sich bei weiterem Säurezusatz nicht mehr lösen. KARSTEN. — Uebersättigt man die verdünnte Kieselfeuchtigkeit mit Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure, so bleibt sie klar, auch bei längerem Stehen, Erhitzen oder Auflösen von Salpeter und andern Salzen darin; erst beim Abdampfen liefert sie Kieselgallerte. — Wenn man die verdünnte Kieselfeuchtigkeit zuerst mit Salzsäure übersättigt, dann in einem verschlossenen Gefäße mit so viel kohlensauerm Ammoniak versetzt, dass alle Salzsäure gesättigt wird, und blofs freie Kohlensäure in der Flüssigkeit bleibt, so wird mittelst derselben die Kieselerde gelöst erhalten, fällt aber beim Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft oder beim Erhitzen nieder, wegen Entweichens der Kohlensäure. KARSTEN (*Pogg.* 6, 357). — Kieselfeuchtigkeit, der Luft ausgesetzt, zieht Kohlensäure an, bildet in 14 Tagen eine durchsichtige Gallerte, die sich allmählig zusammenzieht, und nach einigen Monaten so hart wird, dass sie Glas ritzt. Vielleicht ist auf ähnliche Weise Opal und Feuerstein entstanden; wenigstens enthalten sie etwas Kali. KÜHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 231). — Auch die Ammoniaksalze fällen die Kieselfeuchtigkeit, indem ihre Säure das Kali sättigt, während das Ammoniak frei wird. — Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser, und in wässrigem Kali gelöste Alaunerde reifsen sämmtliche Kieselerde nebst einem Theil des Kali's in Gestalt eines kiesel-sauren Doppelsalzes nieder, während das übrige Kali im freien Zustande gelöst bleibt. GUYTON MORVEAU (*Ann. Chim.* 31, 246); BUCHHOLZ (*Taschenb.* 1812, 156); DÖBEREINER (*Schw.* 10, 413).

b. *Zweifach.* — Versetzt man eine Lösung der gefällten Kiesel-erde in überschüssiger kochender Kalilauge mit ungefähr der Hälfte Weingeist, so setzt sich die Auflösung des zweifach kiesel-sauren Kali's als eine besondere Schicht unter die weingeistige. Man gießt letztere ab, verdünnt die schwerere Schicht mit Wasser und fällt sie wieder mit Weingeist, mit dem sie 1 Tag lang bedeckt hingestellt wird. Die untere

klare Schicht ist mit einer dünnen Lage von kohlen saurem Kali, dann mit Weingeist bedeckt, und wird mittelst des Stechhebers davon getrennt. FORCHHAMMER (Pogg. 35, 339).

	Trocken.	FORCHHAMMER.	
KO	47,2	43,22	44,77
2 SiO ²	62	56,73	55,23
KO,2 SiO ²	109,2	100,00	100,00

c. *Vierfach.* — Wasserglas von FUCHS. — 1. Man glüht 15 Th. Quarzpulver mit 10 Th. Pottasche und 1 Th. Kohle [357] (welche die Zersetzung und Austreibung der in der Pottasche enthaltenen Schwefelsäure bewirkt) bis zur völligen Glasbildung; kocht die harte, blasige, grauschwarze Glasmasse nach dem Pulvern mit der 5fachen Menge Wasser, worin sie sich langsam, aber innerhalb 4 Stunden fast vollständig löst, und dampft die Lösung ab. FUCHS. Bei einem größeren Verhältniss von Kieselerde, so wie bei Gegenwart von Kalk, Alaunerde u. s. w., welche Doppelsalze bilden, entsteht ein unlösliches Glas. FUCHS. — BUCHNER (Repert. 46, 530; 51, 393) wendet 6 Th. Quarzpulver auf 10 Th. halb raffinierten Weinstein an. — 2. Man sättigt wässriges Kali mit frisch gefälltem Kiesel-erdehydrat und dampft ab. FUCHS. — Um die nach 1 oder 2 beim Abdampfen bleibende Masse wasserfrei zu erhalten, ist sie bis zum Schmelzen zu glühen. — Wasserhelles, hartes, etwas schwer schmelzendes Glas, welches an der Luft, ohne sein Aeußeres zu ändern, nur dass es rissig wird, so viel Wasser in sich zieht, dass es sich dann beim Erhitzen stark aufbläht. FUCHS.

	FORCHHAMMER.		
KO	47,2	27,57	28,43
4 SiO ²	124	72,43	71,57
KO,4 SiO ²	171,2	100,00	100,00

Gewässertes. Die durch bloßes Eintrocknen der Lösung erhaltene Materie ist farblos, durchsichtig, spröde, von muschligem, glasglänzenden Bruche, nur weicher als Glas, schmeckt schwach alkalisch und reagirt alkalisch, und hält nach gutem Austrocknen 26 Kali, 62 Kieselerde und 12 Wasser. Sie ist luftbeständig, zieht an der Luft keine Kohlensäure an, und lässt an ihr nur andere, zufällig beigemengte, Kalisalze auswittern. In der Hitze bläht sie sich durch Wasserdampfentwicklung auf, und schmilzt dann zu wasserfreiem Wasserglase zusammen. Durch verdünnte Säuren wird sie, unter Abscheidung der Kieselerde, leichter zersetzt, als durch concentrirte. Sie löst sich nur höchst langsam in kaltem Wasser, leicht in kochendem. FUCHS.

Die concentrirte Lösung, welche 28 Proc. trockenes Wasserglas enthält, ist syrupdick, klebrig, von 1,25 spec. Gewicht und etwas trübe. Sie überzieht sich sowohl beim Kochen, als beim Aussetzen an die Luft mit einer zähen Haut, welche beim Untertauchen wieder vergeht. Bei stärkerem Abdampfen wird sie sehr zähe, und lässt sich, gleich geschmolzenem Glase, in Faden ziehen. Sie trocknet auf Holz u. s. w., die damit überzogen werden, zu einem Firniss aus, der dessen Brennbarkeit vermindert. Die verdünnte Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an, die concentrirte fast gar nicht, wird aber beim Durchleiten des kohlen sauren Gases zersetzt und in eine steife Gallerte verwandelt. Stärkere Säuren fallen aus der Auflösung die Kieselerde. Auch kohlen-

saure und salzsaure Alkalien, besonders Salmiak [358] (nach Persoz auch essigsäures Natron) fällen Kieselerde. Salmiak fällt die verdünnte Lösung allmählig, die concentrirte sogleich und macht sie steif. Der Niederschlag ist zuerst kleisterartig und lässt bei langem Auswaschen reine Kieselerde. — Baryt, Strontian, Kalk, Alaunerde und Bleioxyd treten mit sämmtlicher Kieselerde und einem Theil des Kali's in eine unlösliche Verbindung. Auch fast alle lösliche Erd- und schwere Metall-Salze erzeugen voluminöse Niederschläge. Phosphorsaure Alaunerde und kohlen-, phosphor- oder schwefelsaures Bleioxyd bilden beim Zusammenreiben mit der Wasserglaslösung eine klebrige Masse, die an der Luft steinhart wird; phosphorsaurer Kalk wird nicht zersetzt. Schon wenig Weingeist schlägt das Wasserglas aus seiner Lösung nieder, so dass es hierdurch von andern Kalisalzen gereinigt werden kann. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 395). Der Weingeist entzieht jedoch schon beim Füllen Kali, und noch mehr beim Auswaschen, bis achtfach kiesel-saures Kali übrig bleibt. FORCHHAMMER.

d. *Kaliglas*. — a. 1 Theil kohlen-saures Kali, mit 2 Th. Quarzsand geschmolzen, liefert ein Glas, welches nur zum Theil in Wasser löslich ist. — b. Bei 3 Th. Quarzsand erhält man ein unlösliches Glas, welches jedoch sehr streng-flüssig, und daher für sich nicht wohl zu bearbeiten ist. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 396). Bei a kommen auf 1 At. Kali ungefähr 4,5, bei b ungefähr 7 At. Kieselerde.

e. *Achtfach*. — Man fällt die wässrige Lösung des Wasserglases durch Weingeist und wäscht den Niederschlag so lange mit 30 procentigem Weingeist aus, bis dieser nicht mehr alkalisch wird. Der wasserhaltende Rückstand ist nur theilweise in heissem Wasser löslich; s. u. FORCHHAMMER.

Trocken.		FORCHHAMMER.	
KO	47,2	15,99	16,71
8 SiO ²	248	84,01	83,29
KO,8 SiO ²	295,2	100,00	100,00

Ein Gemenge von 1 At. Kali und 9 At. Kieselerde schmilzt noch im Gebläsefeuer zusammen, bei 15 At. Kieselerde sintert die Masse kaum noch zusammen. MITSCHERLICH.

f. *Achtzehnfach*. — Beim Auskochen des 8fach kiesel-sauren Kali's mit Wasser löst sich 4fach saures auf (FORCHHAMMER'S Analyse des 4fach sauren (II, 337) ist mit dem auf diese Weise bereiteten ange-stellt), und es bleibt gewässertes 18fach kiesel-saures Kali.

Wasserfrei.		FORCHHAMMER.		Gewässert.		FORCHHAMMER.	
KO	47,2	7,8	7,73	KO	47,2	6,88	6,77
18 SiO ²	558	92,2	92,27	18 SiO ²	558	81,32	80,85
				9 HO	81	11,80	12,38
KO,18 SiO ²	605,2	100,0	100,00	+ 9 Aq	686,2	100,00	100,00

g. *Vierundzwanzigfach*. — Der gallertartige Niederschlag, welchen die Lösung der Kieselerde in kochendem [359] kohlen-sauren Kali beim Erkalten absetzt, vollständig mit Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet. FORCHHAMMER.

Wasserfrei.			Lufttrocken.		FORCHHAMMER.	
KO	47,2	5,96	KO	47,2	5,05	4,61
24 SiO ²	744	94,04	24 SiO ²	744	79,55	79,26
			16 HO	144	15,40	16,13
KO,24 SiO ²	791,2	100,00	+ 16 Aq	935,2	100,00	100,00

1 Maafs Kohlen- oder Graphit-Pulver mit 6 Maafs Kieselerde, die etwas Kali hält, in einem Tiegel, mit Sand bedeckt, 3 Stunden lang weisgeglüht, liefert ein schwarzes Glas, worin sich durch das Auge kein beigemengtes schwarzes Pulver erkennen lässt. Aber beim Auflösen der Kieselerde in Flusssäure fällt die Kohle pulverig nieder. PRATER (*Phil. Mag. J.* 20, 72). [Doch wohl bloß ein Gemenge.]

C. *Kohlensaures Kieselerde-Kali*. — Kochendes wässriges kohlensaures Kali löst das Kieselerdehydrat und die nicht zu stark ge- glühte Kieselerde auf, und setzt sie beim Erkalten wieder als eine opalisirende Gallerte ab. PFAFF (*Schw.* 29, 383). — Quarzpulver löst sich am schwierigsten, Opal und ge- glühte Kieselerde leichter, ungeglühte am leichtesten. H. ROSE. Die sich beim Erkalten ausscheidende Erde hält $\frac{1}{24}$ At. Kali zurück. FORCHHAMMER. [Die Auflösung ist mit einer theilweisen Zersetzung des kiesel-sauren Kali's verknüpft; es bildet sich kiesel-saures und zweifach-kohlensaures Kali. BISCHOF (*Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie* 1, 822). L.]

D. *Schwefel-Siliciumkalium*. — Man erhitzt Siliciumkalium mit Schwefel, wo das Kalium unter Erglühen den Schwefel aufnimmt, und erhitzt dann bis zum Weisglühen, wo das Kalium einen Theil des Schwefels an das Silicium abtrifft und auf eine niedrigere Schwefelungs- stufe kommt. Vor dem Weisglühen löst sich die Masse in Wasser unter Ab- scheidung von viel Silicium auf. — Das Schwefel-Siliciumkalium ist schwarzbraun und löst sich völlig in Wasser, vielleicht als kiesel-saures und Hydrothion-Kali. BERZELIUS.

F. *Fluor-Siliciumkalium*. — Silicium verpufft mit flusssäurem Fluorkalium noch weit unter der Glühhitze. — Fügt man dreifach- flusssäure Kieselerde zu wässrigem Kali oder einem wässrigen Kalisalz (in letzterem Falle wird die Säure desselben in Freiheit gesetzt, SCHEELE), so scheidet sich das Fluor-Siliciumkalium sehr langsam ab, anfangs kaum sichtbar, dann Regenbogenfarben in der Flüssigkeit bewirkend, dann als gallertartige, durchscheinende, farbenspielende Masse niederfallend. Diese trocknet auf dem Filter zu einem zarten, weissen, säuerlich- bitter schmeckenden, Lackmus röthenden Pulver aus. Auch lässt sich die Verbindung durch Abdampfen der gesättigten wässrigen Lösung in sehr kleinen entweder rhomboedrischen oder 6seitig prismatischen, wasserfreien Krystallen erhalten. BERZELIUS.

			Oder:	At.	BERZELIUS.	
K	39,2	35,54	Kali	1	47,2	42,79 42,634
Si	15	13,60	Kieselerde	1	31	28,11
3 F	56,1	50,86	Hyp. trock. Flusss.	3	32,1	29,10
KF, SiF ²	110,3	100,00		1	110,3	100,00

[360] Das Fluor-Siliciumkalium schmilzt bei anfangender Glühhitze; bei stärkerer entwickelt es unter Kochen langsam das Fluorsiliciumgas, wird immer strengflüssiger, und lässt nach längerem Glühen Fluor- kalium, welches (sofern bei offenem Tiegel der Wasserdampf der Wein- geistflamme aus dem Fluorsilicium etwas Kieselerde abschied) Kiesel- erde gelöst enthält. Mit Kalium erhitzt, zerfällt es in Fluorkalium und in Silicium. Mit Eisen weisgeglüht, liefert es ein Gemenge von Fluorkalium, Fluoreisen und Siliciumeisen. — Es entwickelt mit Vi- triolöl übergossen, Fluorsiliciumgas und Flusssäure. — Es wird durch wässrige Digestion mit Boraxsäure nur unvollkommen zersetzt; so

dass sich lange nicht alle Kieselerde abscheidet. Es wird in der Kälte durch wässriges ätzendes oder kohlsaures Kali nicht zersetzt; beim Kochen mit letzterem erfolgt, unter Entwicklung von Kohlensäure, vollständige Lösung; beim Erkalten setzt sich die ausgeschiedene Kieselerde gallertartig ab, und flusssaures Kali bleibt gelöst. BERZELIUS. Es nimmt aus dem Kalkwasser allen Kalk auf. SCHEELÉ. — Es löst sich in sehr geringer Menge in Wasser auf, am meisten in heissem. SCHEELÉ, GAY-LUSSAC u. THENARD.

F. *Kieselerdehaltiges Fluorkalium*. — Schmelzendes Fluorkalium nimmt Kieselerde auf, eine klare geschmolzene Masse bildend, welche bei ziemlich starker Glühhitze kein Fluorsilicium entwickelt, und beim Erkalten zu einem weissen Schmelz gesteht, welcher an der Luft zerfließt und sich in Wasser mit Zurücklassung der Kieselerde auflöst. BERZELIUS.

G. *Stickstoff-Silicium-Kalium?* — 6 Th. Kieselerde mit 13 Th. Cyankalium im gut bedeckten Kohlentiegel 1 St. lang dem Essenfeuer ausgesetzt, liefern ein poroses Glas, welches in der innern Löthrohrflamme ruhig, in der äussern unter Gasentwicklung schmilzt, und welches beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali viel Ammoniak entwickelt, auch wenn es zuvor gut mit Wasser gewaschen, oder selbst mit Schwefelsäure ausgekocht wurde. BALMAIN (*Phil. Mag. J.* 21, 276, auch *J. pr. Chem.* 27, 422).

Silicium und Natrium.

A. *Kieselsaures Natron*. — a. *Einfach*. — 31 Th. (1 At.) Kieselerde, mit 53,2 (1 At.) trockenem kohlensauren Natron geschmolzen, liefern unter Entwicklung der Kohlensäure ein ähnliches lösliches Glas, wie das Glas der Kieselfeuchtigkeit.

Gewässert. — Man löst in wässrigem Natron soviel Kieselerde, dass ihre Menge der des trocknen Natrons gleich ist, dampft ab und stellt zum Krystallisiren hin. Die concentrirtere Lösung gesteht nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die verdünntere setzt halbkugelförmige strahlige [361] Massen oder Krystallrinden ab. — Die Krystalle halten theils 6, theils 9 At. Krystallwasser. FRITZSCHE.

a. *Sechsfach-gewässert*. — Schiefe rhomboidische Säulen des 1 u. 1gliedrigen Systems. FRITZSCHE.

	Krystallsirt.		FRITZSCHE.
NaO	31,2	26,85	26,8
SiO ²	31	26,63	26,2
6 HO	54	46,47	47,0
NaO, SiO ² + 6 Aq	116,2	100,00	100,0

β. *Achtfach-gewässert*. — Krystallisirt bei der Reinigung der rohen Soda aus der Mutterlauge. — Weisse, luftbeständige Rhomboeder von ätzendem Geschmack. Schmilzt im Krystallwasser und lässt eine weisse aufgequollene Masse, die sich über der Weingeistlampe nicht schmelzen lässt. Löst sich leicht in Wasser. R. HERMANN (*J. pr. Chem.* 12, 294).

γ. *Neunfach-gewässert*. — Gerade rectanguläre Säulen, mit den 4 Flächen des Rhomben-Oктаeders zugespitzt, nebst 4 Flächen eines noch spitzeren Rhomben-Oктаeders. — Verwittert in der Glocke über Vitriolöl durch und durch. Zieht an der Luft Kohlensäure an, ohne zu

zerfließen. Schmilzt bei 40° zu einem Syrup, der erst nach einigen Tagen wieder erstarrt. FRITZSCHE (Pogg. 43, 135).

	β			HERMANN.			γ	FRITZSCHE.		
NaO	31,2	23,25	22,96	NaO	31,2	21,79	21,86			
SiO ²	31	23,10	22,67	SiO ²	31	21,65	21,55			
8 HO	72	53,65	54,37	9 HO	81	56,56	56,59			
NaO, SiO ² + 8 Aq	134,2	100,00	100,00	+ 9 Aq	143,2	100,00	100,00			

b. *Drittelhalb-kieselsaures Natron.* — 1 Th. Quarz mit 2 Th. krystallisirtem kohlen-sauren Natron zusammengeschmolzen, liefert ein lösliches Glas, dem Kaliwasserglas ähnlich und zu technischen Anwendungen vorzuziehen. FUCHS. — Hier kommen auf 1 At. Natron nur 2,3 At. Kieselsäure; doch kommt aus dem irdenen Tiegel Alaunerde hinzu, die bei einem größeren Verhältniss von Kieselerde das Glas unlöslich machen würde.

c. *Dreifach.* — a. 100 Th. Quarz, mit 40 Natronhydrat geschmolzen, geben, rasch abgekühlt, ein durchsichtiges, sehr langsam abgekühlt, ein bräunliches Glas mit krystallischen Punkten. Beide halten 21,6 Natron, 2,0 Alaunerde (des Tiegels) und 76,4 Kieselerde. DUMAS.

b. Pulvert man das aus 3 Th. Quarzpulver und 2 Th. trockenem kohlen-sauren Natron im Platintiegel erhaltene Glas, und kocht es nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser längere Zeit mit Wasser, und versetzt letztere Lösung mit so viel Weingeist, dass das Gemisch 30 Proc. absoluten Weingeist hält, so entsteht ein weißer Niederschlag, der durch Abgießen der weingeistigen Flüssigkeit, Auflösen in Wasser und nochmaliges Fällen durch Weingeist gereinigt wird. Der weißer Niederschlag trocknet zu einem durchsichtigen Firniss aus, der noch Wasser hält. Dieselbe Verbindung [362] findet sich im Wasser des Geisers. FORCHHAMMER (Pogg. 35, 343).

	Trocken.		FORCHHAMMER.	
NaO	31,2	25,12	26,047	
3 SiO ²	93	74,88	73,953	
NaO, 3SiO ²	124,2	100,00	100,000	

d. *Vierfach.* — Man sättigt kochende Natronlauge mit künstlich bereiteter, nicht geglühter Kieselerde, und dampft das alkalisch reagierende Filtrat ab. Es wird immer zäher, und lässt, bei 117° getrocknet, ein blassgelbes, durchsichtiges Glas. Dieses bläht sich beim Glühen unter Wasserverlust zu einer schwammigen, vor dem Löthrohr unschmelzbaren Masse auf, die an der Luft kein Wasser anzieht. — Die nicht geglühte glasige Masse zieht Feuchtigkeit an, und löst sich sehr langsam in Wasser. Eine Lösung, so weit verdünnt, dass sie $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{40}$ Kieselerde hält, geseht, mit einer Säure genau neutralisirt, sogleich zu fester durchsichtiger Gallerte; bei $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ Kieselerde liefert sie erst in 12 Stunden Gallerte, bei $\frac{1}{500}$ Kieselerde gar nicht. Der geringste Säureüberschuss hindert die Gallertbildung. Eine Lösung, welche $\frac{1}{100}$ Kieselerde hält, einem Strom von kohlen-saurem Gas dargeboten, gibt erst beim Kochen oder beim Aussetzen an die Luft eine Gallerte. Mit schwefelsaurem oder salzsaurem Ammoniak gibt die Lösung, welche $\frac{1}{100}$ Erde enthält, in wenigen Minuten Gallerte, die, welche $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ hält in 24 Stunden Flocken. A. J. WALCKER (N. Quart. J. of Sc. 3, 371).

	Im glasigen Zustande.		WALCKER.	
NaO	31,2	11,86	11,76	
4 SiO ²	124	47,11	45,71	
12 HO	108	41,03	42,53	
NaO, 4SiO ² + 12 Aq	263,2	100,00	100,00	

1 At. Natron schmilzt mit 9 At. Kieselerde im Gebläsefeuer noch zusammen; mit 15 At. zeigt es nur ein Zusammensintern. MITSCHERLICH.

e. *Sechsenddreißigfach*. — Man löst frisch gefällte Kieselerde in kochendem concentrirten kohlensauren Natron, filtrirt, und wäscht den beim Erkalten entstehenden Niederschlag vollständig mit kochendem Wasser aus. FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 343).

	Geglüht.	FORCHHAMMER.		Im Vacuum getr.		FORCHH.	
NaO	31,2	2,72	2,74	NaO	31,2	2,64	
36 SiO ²	1116	97,28	97,26	36 SiO ²	1116	94,32	96,37
				4 HO	36	3,04	3,63
NaO, 36 SiO ²	1147,2	100,00	100,00	+ 4 Aq	1183,2	100,00	100,00

G l a s.

Das Glas ist ein Gemisch von kieselurem Kall oder Natron oder von beiden zugleich mit einem oder mehreren im Wasser unlöslichen kieselurem Salzen, wie kieselurem Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd und Bleioxyd. Reines kieselures Kall und Natron oder ihr Gemisch würde, selbst bei einer solchen Menge von Kieselerde, dass ein höchst strengflüssiges Glas entstünde, durch Wasser und Säuren angreifbar sein. [363] Kieselursaur Kalk ist ebenfalls durch Säuren angreifbar; aber sein Gemisch mit kieselurem Kall oder Natron nicht. Solche Gemische des kieseluren Natrons oder Kali's mit kieselurem Kalk u. s. w. sind schmelzbarer als die einfachen kieseluren Salze und bedürfen eines geringeren Verhältnisses von Kieselerde, um dem Wasser und den Säuren widerstehen zu können. Sie enthalten auf 1 At. Basis 2 bis 3 At. Kieselure und noch weniger bei Gegenwart von Alaunerde. Das Glas ist um so strengflüssiger, und widersteht dem Wasser und den Säuren um so besser, je mehr es Kieselerde und Alaunerde hält; es ist um so leichter zu schmelzen und durch Säuren und Wasser anzugreifen, je mehr Kall, Natron, Baryt, Kalk, Bittererde oder Bleioxyd in ihnen vorwaltet; durch letzteres wird es vorzüglich leicht schmelzbar, spec. schwer, weich, leicht ritzbar und durch Säuren angreifbar. Das Glas ist nach BAUDRIMONT u. PELOUZE (*J. Chim. med.* 9, 277) um so glänzender und lichtbrechender, je größer das Atomgewicht der Basen, die es enthält; also am meisten das Bleioxyd-, dann das Baryt-, dann das Kall-, dann das Natron-Glas.

Folgende Ingredienzen liefern die zur Bildung des Glases nöthigen Bestandtheile:

Kieselerde: Gemahlener Quarz oder Feuerstein, oder Quarzsand, der biswellen durch Salzsäure von anhängendem Eisenoxyd befreit wird. — **Kali:** Pottasche und Holzasche (diese liefert zugleich Kalk und Eisenoxyd). — **Natron:** Kohlensaures Natron; schwefelsaures Natron mit Kohle (durch welche die Schwefelsäure zersetzt wird); natürliche und künstliche Soda (welche zugleich Kalk liefert); Kochsalz, durch welches das bei Anwendung von kohlensaurem Kall erzeugte Kallglas in Natronglas und Chlorkalium zersetzt wird. — **Baryt:** Schwerspath mit Kohle oder kohlensaurer Baryt; selten angewandt; 1 At. Schwerspath gibt nach BAUDRIMONT u. PELOUZE, mit 3 At. schwefelsaurem Natron und 4 At. Kohle, ein besonders glänzendes, leicht schmelzbares und bearbeitbares, dem Krystallglas ähnliches Glas. — 70 Th. (1 At.) kohlensaures Kall, 54 Th. (1 At.) kohlensaures Natron, 99 Th. (1 At.) kohlensaurer Baryt und 224 Th. (7 At.) Kieselerde liefern ein sehr klares Glas, Fensterglas ritzend. DÖBBERNER (*Pogg.* 15, 243). — **Strontian:** Schwefelsaurer Strontian mit Kohle, oder kohlensaurer Strontian. 70 Th. (1 At.) kohlensaures Kall, 54 Th. (1 At.) kohlensaures Natron, 74 Th. (1 At.) kohlensaurer Strontian und 224 Th. (7 At.) Kieselerde liefern ein ausgezeichnet schönes Glas, specifisch schwerer, lichtbrechender und viel leichter schmelzbar, als Kronglas. DÖBBERNER. — **Kalk:** Zu Pulver gebrannter gelöschter Kalk, Kreide, Mergel (der zugleich Alaunerde liefert), Holzasche, ausgelaugte Holzasche, Soda. — **Bleioxyd:** Bleiglätte, Mennige, Bleiwelfs, oder 1 At. Bleiglanz neben 3 At. schwefelsaurem Natron, wobei sich 4 At. schweflige Säure entwickeln. — **Alaunerde:** Thon-haltender

Quarzsand, Mergel, Feldspath, Basalt, Pechstein, Bimsstein und andere Steine, welche kieseisaures Alaunerde - Alkali enthalten; sie dürfen jedoch nicht in zu großer Menge angewandt werden, da zu viel Alaunerde das Glas zum Krystallisiren geneigt macht. — Auch nimmt die Glasmasse aus den Glashäfen Alaunerde auf.

Oxydirende Zusätze, wie Salpeter, arsenige Säure und Braunstein, bezwecken bei der Darstellung des weissen Glases theils die Oxydation der in der Holzasche oder Soda enthaltenen Kohle, welche ein braunes Glas erzeugen würde, theils die Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, sofern eine Menge Eisen, welche als Oxydul das Glas stark buttelgrün färbt, ihm als Oxyd eine viel schwächere, blassgelbe Farbe ertheilt. Wendet man zu viel Braunstein an, so dass die Kohle und das Eisenoxydul nicht hinreichen, ihn völlig zu Manganooxydul zu reduciren, welches sich ohne Farbe im Glase löst, so löst sich ein Theil als Manganooxyd mit röthlicher Färbung des Glases; eben so ertheilt ein Ueberschuss von arseniger Säure dem Glase eine weisse Trübung.

[364] **Trübende Zusätze.** Beinasche ertheilt dem Glase Trübung, *Beinglas*; Zinnoxyd macht das Bleioxyd-haltende Glas undurchsichtig, *Schmelz, Email*.

Färbende Zusätze. Bluthroth: Kupferoxydul. Carminroth: Goldpurpur. Violettroth: Braunstein. Blau: Kobaltoxyd, Kupferoxyd. Grün: dieselben mit Eisenoxyd; Chromoxyd. Gelb: Spießglanzglas, Eisenoxyd. Gelb, mit grünlichem Schiller: Uranoxyd. — Das *Aventuringlas* hält nach WÖHLER (Pogg. 58, 286), feine Oktaedersegmente von Kupfer.

Die angegebenen Ingredienzien, gepulvert und nach dem richtigen Verhältnisse gemengt, geben den *Glassatz* oder die *Glasfrütte*. Diese wird gewöhnlich zuerst im *Frittenofen* einer gelinden Hitze ausgesetzt, wobei Wasser nebst einem Theil der Kohlensäure entweicht, und wodurch das nachherige Aufschäumen vermindert wird, hierauf in die aus sehr strengflüssigem Thon verfertigten großen Tiegel, die *Glashäfen*, getragen, von welchen gewöhnlich 6 in einem gemeinschaftlichen runden oder länglichen Ofen, dem *Glasofen*, auf Bänken ruhend, durch Flammenfeuer einer steigenden Hitze ausgesetzt werden, bis nach 12 und mehr Stunden die Glasmasse frei von Blasen, Quarzkörnern und Streifen (von darin zurückgehaltener Glasgalle) ist. Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kali und Natron schwimmen als eine dünne geschmolzene Schicht über der Glasmasse, und werden als *Glasgalle* abgeschöpft. Hierauf wird das Glas geformt, dann im *Kühl-* oder *Temperir-*Ofen von der Glühhitze an möglichst langsam abgekühlt.

Buttel-Glas. Von ungefähr 2,732 spec. Gew., besonders strengflüssig wegen geringen Gehaltes an Kali und Natron und großen an Alaunerde. — a. Von Souvigny. Aus Quarzsand, Mergel, ausgelaugter Holzasche und etwas Kochsalz bereitet. Die Phosphorsäure im Glase rührt vom phosphorsauren Kalk der Holzasche her. BRITHIR. Ungefähr: $(3(\text{CaO}, 2\text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$. — b. Von St. Etienne. Es wird dabei Schwerspath angewandt. BRITHIR. — c. Von Epinae. Bloß durch Zusammenschmelzen zweier Sandarten bereitet, von welchen die eine 61,7 Proc. kohlensauren Kalk, 35,6 kohlensaure Bittererde und 1,2 Thon, die andere (ein Gemenge von Quarzsand und Feldspath) 6 Proc. Kali, 2 Eisenoxyd, 0,7 Manganooxyd, 11 Alaunerde und 80 Kieselerde hält. BRITHIR. — d. Von Sevres. Lässt sich nur schwierig entglasen zu einer weissen Masse, die nichts Krystallisch-Fasriges zeigt. DUMAS. — e. Von unbekannter Herkunft. Lässt sich leicht in krystallisch-fasriges Reaumur'sches Porcellan verwandeln. DUMAS.

Hellgrünes Glas der Arzneigläser und chemischen Kolben. Hart, hält den Temperaturwechsel besser aus, als weisses Glas. a, b, c, d, 4 französische Sorten, von BRITHIR analysirt.

Buttel-Glas.					Glas der Medicingläser.				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d
KO	3,1	3,2	3,2	5,48	6,1	10,6	10,5	8,0	16,4
NaO									
BaO		0,9							
CaO	22,3	20,7	18,0	29,22	28,1	10,0	16,2	13,0	15,6
MgO		0,6	7,0					0,6	2,2
MnO	1,2		0,4			0,3	1,2		
Fe ₂ O ₃	4,0	3,8	4,4	5,74	6,2	1,5	2,5	1,6	0,7
Al ₂ O ₃	8,0	10,4	6,8	6,01	14,0	3,0	4,5	3,6	2,4
SiO ₂	60,0	60,4	59,6	53,55	45,6	71,6	62,5	69,2	62,0
PO ₅	0,4								
	99,0	100,0	99,4	100,00	100,0	97,0	98,4	99,0	99,3

Fensterglas. Ungefähr: $\text{NaO},2\text{SiO}_2 + \text{CaO},2\text{SiO}_2$. — a bis f französisches, g englisches. f und g am härtesten und strengflüssigsten, hierauf b; d am weichsten und leichtflüssigsten. Man nimmt in Frankreich [365] auf 100 Th. Quarzsand 30 bis 40 Th. trocknes kohlensaures Natron (oder eben so viel schwefelsaures, mit Kohle) und 30 bis 40 Th. kohlensauen Kalk. DUMAS.

	a	b	c	d	e	f	g
NaO	15,22	11,30	12,88	17,70	13,7	10,1	11,1
CaO	13,31	17,25	16,17	9,65	7,8	14,3	12,5
Al ₂ O ₃	1,82	2,20	2,40	4,00	10,0	7,6	7,4
SiO ₂	69,65	69,25	68,55	68,65	68,5	68,0	69,0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0

Das *deutsche Fensterglas* ist meistens kieselsaures Kalk-Kali, z. B. aus 100 Th. Quarzsand, 50 Pottasche, 25 bis 30 Kreide und 2 Salpeter bereitet. Doch kommt in manche Gemenge auch Kochsalz, oder es ist *Glaubersalz-Glas*, welches nach GEHLEN aus 100 Th. Quarzsand, 50 trockenem Glaubersalz, 17,5 bis 20 Kalk und 4 Kohle bereitet wird.

Französisches Spiegelglas. Von 2,488 bis 2,506 spec. Gew. Ungefähr $= 2(\text{NaO},3\text{SiO}_2) + \text{CaO},3\text{SiO}_2$. Sorte a von BERTHIER, b von TASSAERT, c und d von DUMAS untersucht. Alle zeigen eine, vom Natron herrührende bläuliche Färbung (d am wenigsten), von welches das Kali-haltende Glas frei ist.

Venetianisches Spiegelglas; ungefähr $= \text{KO},3\text{SiO}_2 + 2(\text{NaO},3\text{SiO}_2) + 3\text{CaO},2\text{SiO}_2$; e von einem alten Spiegel, etwas gelblich. BERTHIER.

Böhmisches Glas. Von 2,396 spec. Gew. Ungefähr $= 2(\text{KO},3\text{SiO}_2) + 3(\text{CaO},3\text{SiO}_2)$. — f von einem Becher von Neufeld in Böhmen, wasserhell, BERTHIER; — g von Neufeld, GROS; — h von einem alten Becher aus böhmischem Glas, wasserhell, DUMAS.

	a	b	c	d	e	f	g	h
KO				5,50	6,9	12,7	11,0	11,8
NaO	17,0	17	17,5	12,05	8,1	2,5		
CaO	6,4	6	3,8	5,60	11,0	10,3	10,0	9,2
MgO					2,1		2,3	
MnO					0,1	0,2	0,2	
Fe ₂ O ₃	1,1	1			0,2	0,3	3,9	
Al ₂ O ₃	2,6		2,8	3,50	1,2	0,4	2,2	9,6
SiO ₂	72,0	76	75,9	73,85	68,6	71,7	71,6	69,4
	99,1	100	100,0	100,50	98,2	98,1	101,2	100,0

Das *englische Kronglas* von 2,487 spec. Gew. hat eine dem böhmischen Glase ähnliche Zusammensetzung.

Krystallglas. Von 2,9 bis 3,255 spec. Gew. Drei- bis vier-fach kieselsaures Bleoxyd-Kali. Reines kieselsaures Bleoxyd ist gelb; aber seine Verbindung mit einer hinreichenden Menge von kieselsaurem Kali ist farblos. — Das Krystallglas wird erhalten aus 100 Th. reinem Quarzsand, 60 bis 70 Th. Mennige (oder Blei-

glätte) und 30 bis 40 Th. gereinigter Pottasche; blswellen werden 4 Th. Borax, 3 Salpeter, 0,15 arsenige Säure und 0,2 Braunstein zugefügt.

a. Krystallglas von London, wasserhell, zu physikalischen Instrumenten dienend, ungefähr $= 2(\text{KO},4\text{SiO}_2) + 3(\text{PbO},4\text{SiO}_2)$, von BERTHIER untersucht. — b. Von Vönèche in Belgien, ungefähr $= \text{KO},4\text{SiO}_2 + 2(\text{PbO},4\text{SiO}_2)$, BERTHIER. — c. Von Newcastle, ungefähr $= 2(\text{KO},3\text{SiO}_2) + 3(\text{PbO},3\text{SiO}_2)$, BERTHIER. — d. Von unbekannter Herkunft, ungefähr $= 2(\text{KO},3\text{SiO}_2) + \text{CaO},3\text{SiO}_2 + 3(\text{PbO},3\text{SiO}_2)$, von DUMAS untersucht. — e. Aus England, ungefähr $= \text{KO},3\text{SiO}_2 + \text{PbO},3\text{SiO}_2$, von FARADAY untersucht.

Flintglas. Zweifach-kieselsaures Bleoxyd-Kali, aus möglichst reinen Materialien dargestellt, z. B. 100 Th. Quarz, 50 kohlen-saures Kali, 100 Mennige, 3 Borax, 0,15 arsenige Säure und 0,2 Braunstein. [366] Das Guinand'sche von 3,3 bis 3,6, das Fraunhofer'sche von 3,77 spec. Gew. a. Flintglas von GUINAND, von FARADAY untersucht. — b. Flintglas von GUINAND, von DUMAS untersucht, $= 2(\text{KO},2\text{SiO}_2) + 3(\text{PbO},2\text{SiO}_2)$. — DÖRRREINER (Schw. 54, 424) empfiehlt 1 At. Kali, 2 Bleioxyd und 7 At. Kiesel-erde. (Das Flintglas von FARADAY (Pogg. 18, 515), dessen spec. Gew. $= 5,44$, hat eine abweichende Zusammensetzung, es ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Kieselsäure und Boraxsäure).

Der Mainzer Fluss oder Pierre de Straß, der zur Darstellung der künstlichen Edelsteine dient, ist Flintglas mit geringerem Gehalt an kieselsaurem Kali, ebenfalls aus den reinsten Materialien zusammengesetzt, z. B. 100 Th. Quarz oder Bergkrystall, 32 bis 52, durch Welogeist gereinigtes, Kalihydrat (II, 13), 154 bis 157 Mennige (oder 171 reines Bleiwels), 6 bis 9 Borax und $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$ arsenige Säure. — DUMAS untersuchte den von DONAULT-WIRLAND verfertigten Straß, welcher ungefähr ist $= \text{KO},2\text{SiO}_2 + 3(\text{PbO},2\text{SiO}_2)$.

	Krystallglas.				Flintglas.		Straß.
	a	b	c	d	e	a	b
KO	9,0	6,6	9,4	8,9	13,67	11,75	11,7
CaO				2,6			0,5
PbO	28,2	34,4	37,4	32,5	33,28	43,05	43,5
MnO	1,0			Spur.			
Fe ₂ O ₃	0,4		0,8				
Al ₂ O ₃		1,0	1,2				1,8
SiO ₂	59,2	56,0	51,4	56,0	51,93	44,30	42,5
	97,8	98,0	100,2	100,0	98,88	100,10	100,0

Das Flintglas b hält außerdem eine Spur Arsensäure und der Straß außer dieser eine Spur Borax.

Der Schmelz oder das Email ist meistens kieselsaures Bleioxyd-Kali, durch Zinnoxid undurchsichtig gemacht. In einem Schmelz fand DUMAS 8,3 Proc. Kali, 50,3 Bleioxyd, 9,8 Zinnoxid, 31,6 Kieselsäure. Dem Zinnoxid ähnlich wirkt antimonige oder arsenige Säure. Durch Beifügung färbender Metalloxyde (II, 343) zum weißen Schmelz wird farbiger erhalten.

Aventuringlas. Ein bräunliches Glas, worin kleine Flittern eingemengt sind, durch die es einen eigenthümlichen Schimmer erhält. Dies Glas wurde früher in den Künsten und als Schmuck gebraucht und seine Bereitung geheim gehalten. GAHN hat gefunden, dass die Flittern aus metallischem Kupfer bestehen, das in dünnen Segmenten des regulären Oktaeders krystallisiert ist (Ann. Pharm. 45, 134, 1843). FREMY und CLEMANDOT ist es gelungen, dieses Glas darzustellen, indem sie ein Gemenge von 300 Th. zerstoßenem Glas, 40 Th. Kupferfeile und 80 Th. Eisenfeile 12 Stunden lang zusammen schmelzen und nachher langsam erkalten ließen. Das Glas war etwas trübe, aber enthielt Kupfer in oktaedrische Krystallen eingemengt (Compt. rend. 22, 339).

Goldhaltiges Rubinglas. SPLITZGERBER (Pogg. 61, 144) gibt folgende Vorschrift für ein vortreffliches Glas dieser Art: 3 Pfund $4\frac{1}{2}$ Unzen reiner weißer Quarz, 1 Pf. 14 Unzen Salpeter, 26 Unzen weißer Soda (wasserhaltig?), 8 Unzen kohlen-saurer Kalk, $4\frac{1}{2}$ Unzen arsenige Säure, 9 Unzen Mennige, 8 Unzen Antimonoxid und die Lösung eines 3,41 Gramm schweren Ducaten in Königswasser. Die Goldlösung wird zuerst in den Sand gegossen, die übrigen Ingredienzien dann hinzugefügt und das Ganze in einen Glashafen getragen und über 3 Stun-

den der Weißglühhitze ausgesetzt. Dieses Verfahren unterscheidet sich von früheren dadurch, dass kein cassischer Purpur oder Zinnoxid zugesetzt wird, welche Materialien bisher als unerlässlich betrachtet wurden. Das so erhaltene Glas ist vollkommen farblos, nimmt aber beim Erhitzen auf 500° eine tiefe Rubinfarbe an. Wenn die Farbe einmal entstanden ist, so kann sie durch stärkeres Erhitzen nicht wieder zerstört werden, selbst nicht in einer Atmosphäre von Sauerstoff oder Wasserstoff, oder in einem bedeckten Tiegel mit Sand, oder Kohlen, oder Zinnoxid bedeckt, oder indem man das Glas in geschmolzenen Salpeter oder chloresaures Kali wirft; vor dem Knallgasgebläse verliert es zwar seine Farbe, erhält sie aber nach dem Erkalten und darauffolgenden allmählichen Erhitzen wieder. SPITTGERBER erklärt die Eigenthümlichkeiten dieses Glases dadurch, dass er annimmt, dass das Gold in der farblosen Abänderung als Oxyd enthalten ist, und dass es beim zweiten Erhitzen in das rubinrothe Oxyd umgewandelt wird, das BERZELIUS beschreibt, indem ein Theil seines Sauerstoffs an einen oder mehreren der übrigen Bestandtheile tritt, wahrscheinlich an das Antimonoxyd. Die geringe Gewichtszunahme, die beim zweiten Erhitzen eintritt, scheint für diese Ansicht zu sprechen. — SPITTGERBER erhielt auch mit cassischem Purpur ein gefärbtes Glas, das aber mehr violett als rubinroth war. — ROSK (*Pogg.* 72, 556) gibt folgende Vorschrift für rubinrothes Glas: 46 Pfund reiner Quarz, 12 Pf. Borax, 12 Pf. Salpeter, 1 Pf. Mennige, 1 Pf. weißse arsenige Säure, und eine Lösung von 8 Ducaten in Königswasser. Das Ganze wird gemischt und geschmolzen wie oben. Das erhaltene Glas ist farblos, wird aber rubinroth, wenn es wieder zum Rothglühen erhitzt wird. ROSK hat ebenfalls beobachtet, dass die Farbe entsteht, mag das Glas in atmosphärischer Luft, oder in Sauerstoff, oder Kohlensäuregas erhitzt werden. Wird es einer Hitze ausgesetzt, bei der es erweicht, so wird es trübe und leberbraun. Beim Schmelzen vor dem Knallgasgebläse erhielt ROSK farblose Tropfen, die beim Erhitzen die rothe Farbe nicht wieder annehmen. ROSK glaubt, dass das farblose Glas kieselensaures Goldoxyd enthält, und dass dieses beim Erhitzen zersetzt wird, indem sich Goldoxyd ausscheidet, welches dem rothen Glase seine Farbe ertheilt; ferner, dass das leberbraune Glas metallisches Gold enthält.

	Aventuringlas.			Rubinglas.	
	a	b	c	d	e
KO	2,1	5,5	5,3	{ 23,41 }	6,70
NaO	8,2	7,1	7,0		5,79
CaO	8,0	8,9	9,0		3,80
MgO	4,5			2,01	0,50
Fe ² O ³	6,5	FeO 3,5	3,4		2,20
Al ² O ³		Spuren.			
SiO ²	65,2	67,7	67,3	64,17	58,98
PO ⁵	1,5				
Cu	3,0	3,9	4,0		
Sn	Spuren.	SnO ² 2,3	2,3		SnO ² 0,69
Sb				2,40	
As					Spuren.
Pb		1,1	PbO 1,0	5,06	22,93
An				0,06	0,40
	99,0	100,0	99,3	97,11	101,99

a. Aventurin von Venedig, analysirt von GAHN, b. analysirt von PELIGOT, c. von KERSTEN (*J. pr. Chem.* 42, 138). d. Rubinglas analysirt von SPITTGERBER; der gefundene Goldgehalt beträgt weniger als die Hälfte der zum Salze genommenen Menge. e. Venetianisches Rubinglas, das sich von den gewöhnlichen Sorten dadurch unterscheidet, dass es sehr leicht schmilzt und geschmolzen seine Farbe nicht verliert, analysirt von BÖHME (*J. pr. Chem.* 38, 335). W.]

Ueber Glas s. vorzüglich: DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 144; *Ausz. J. Pharm.* 16, 675; ferner in s. Handb. d. angew. Chemie 2, 579). — ВЪЯТНИКЪ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 433).

Zersetzungen des Glases. — 1. Wasser entzieht dem Glase um so leichter Kali oder Natron nebst etwas Kieselerde, je reicher es an diesen Alkalien, je

feiner es gepulvert ist, und je höher die Temperatur des Wassers. — Von einer weissen Glasröhre abgefeiltes Pulver röthet feuchtes Curcupapier, BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 443). Eben so fein gepulvertes Tafelglas. FARADAY (*Pogg.* 18, 569). — Wasser mit Glaspulver im Achatmörser gerieben, wird alkalisch und gibt mit Salmiak Kieselersedimente. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 396). — Wasser wird bei längerem Kochen mit Glas alkalisch und trübt sich durch die ungelöst bleibende Verbindung der Kieselsäure mit Kalk. DUMAS. Es reagirt alkalisch: das Pulver von Buttelglas, und daraus dargestelltem Reaumürschen Porcellan, von Tafelglas, Kronglas, Flintglas und weissem Schmelz. Nach hinreichendem Auswaschen röthet es nicht mehr Curcupapier, ausser, wenn es frisch zerrieben wird. 100 Th. feines Flintglaspulver verlieren beim Wochen-langen Auskochen mit Wasser 7 Th. Kali, die sich durch Abdampfen erhalten lassen. GRIFFITHS (*Quart. J. of Sc.* 20, 258). — Die Feuchtigkeit der Luft bewirkt auf der Oberfläche des Glases eine ähnliche Veränderung; sie zieht Kali und Natron aus, und lässt auf der Oberfläche die meiste Kieselrde mit dem Kalk, oft mit Regenbogenfarben spielend. Bisweilen ist diese oberflächliche Zersetzung kaum sichtbar; aber beim Erwärmen lösen sich dann viele feine Schuppen ab, und lassen die Oberfläche des Glases matt, trübe und runzelig zurück. [367] Dieser Fehler zeigt sich bei solchem Glas, zu welchem, um Brennmaterial zu sparen, zu wenig Kieselrde genommen wurde. — Die perlglänzende Schicht, mit welcher unter der Erde gefundenes antikes Glas bedeckt ist, besteht fast blofs aus Kieselrde. GRIFFITHS. — Glas, welches in Gräbern wenigstens 3 Meter tief unter der Erde gelegen hatte, ist beim Ausgraben weich, lässt sich biegen und kneten und mit dem Messer zerschneiden [Hydrat?]; aber an der Luft wird es in einigen Stunden wieder hart, und, wenn es zuvor gebogen oder gedreht worden war, so ist es jetzt sehr zerbrechlich, gleich nicht temperirtem Glase. COLLADON (*J. Chim. med.* 16, 579).

2. Jedes Glas wird von der Flusssäure zerschmelzen, unter Bildung theils von Fluorsilicium, theils von Fluorsilicium-Kalium, -Natrium, -Calcium u. s. w. Auch erhitzte concentrirte Phosphorsäure zersetzt alles Glas. Kieselsäure-ärmeres wird von kochendem Vitriolöl angegriffen; noch schlechteres, namentlich solches, welches beim Erhitzen matt wird, DUMAS, von kochender Salzsäure, Salpetersäure und Salpetersalzsäure, so dass nach dem Abdampfen derselben ein matter Flecken bleibt. BREZILIUS. Die Säuren ziehen Kali, Natron, Kalk und andere Basen aus, unter Abscheidung gallertartiger Kieselrde. Auf das gepulverte Glas wirken sie noch viel stärker zersetzend. Aus gepulvertem Flintglas zieht kochende Salzsäure blofs das Kali, nicht das Bleioxyd. GRIFFITHS. Manches Buttelglas, welches der Wirkung der Essigsäure widersteht, wird durch die stärkeren Mineralsäuren zersetzt, und bildet, mit Schwefelsäure gefüllt, bei gewöhnlicher Temperatur allmählig Warzen, deren Basis endlich die Flasche durchbohrt. DUMAS. — Bei der Destillation von Salzsäure in einer grünen Glasretorte erhielt HESS (*Pogg.* 20, 540) ein krystallisches Sublimat [?] von Kieselrde, während die Salzsäure Kali, Eisenoxyd und Kieselrde gelöst hielt. Auch einige trockne Ammoniaksalze, in Glas erhitzt, greifen, besonders Blei-haltiges, an, wenn sie eine stärkere Säure halten, z. B. ein Gemenge von salz- und salpetersaurem Ammoniak, SILLIMAN, oder eulfach- oder zweifach-schwefelsaures Ammoniak. MARCAND (*Pogg.* 42, 556).

3. Kali- und Natron-Lauge lösen die Kieselrde des Glases um so leichter auf, je heifser und concentrirter sie sind. Auch in der Kälte löst die Lauge aus der Glasflasche, in der sie aufbewahrt wird, etwas auf, und veranlasst öfters Zerreißen derselben (II, 13, Mitte). Selbst Ammoniak greift manches Glas an; eine Flasche aus Flintglas, welche wässriges kohlen-saures Ammoniak enthielt, wurde so zerbrechlich, dass beim Schütteln Stücke abfielen. GRIFFITHS.

4. Bleioxyd-haltendes Glas schwärzt sich ausserdem beim Erhitzen in der Lampenflamme oder im Wasserstoffgas, durch Reduction des Bleies, und mit Hydrothion durch Bildung von Schwefelblei. Daher läuft GUINANDS Flintglas in Wohnungen an. FARADAY. Eine Flasche von französischem Glas, in welcher Hydrothion-Ammoniak aufbewahrt wurde, erhielt durch Bildung von Schwefelblei Metallglanz. BISCHOF (*Br. Arch.* 17, 242).

Krystallisirtes oder entglastes Glas.

a. Manches Glas, langsam im Glashafen abgekühlt, zerfällt in einen, in undurchsichtigen Säulen und Nadeln krystallisirten und in einen glasig bleibenden Theil. Nach der folgenden Untersuchung von DUMAS scheint es, dass der krystallisirende Theil Natron an den glasig bleibenden abtritt.

	Krystallisirter Theil.	Glasig gebliebener Theil.
NaO	14,9	19,8
CaO	12,0	12,0
AlO ³	4,9	3,5
SiO ²	68,2	64,7
	100,0	100,0

[368] b. *Reaumürsches Porcellan.* — Viele Glasarten, mehrere Stunden lang in einer Hitze erhalten, bei welcher sie weich werden, z. B. im Töpferofen, gehen in einen porcellanartigen Zustand über. — Am meisten ist hierzu das Buttel-Glas geneigt, wohl wegen größern Gehalts an Alaunerde; hierauf folgt schlechteres grünes Fensterglas; auch Kalk-reicheres weißes Glas ist dieser Umwandlung fähig, aber nicht reines kieselsaures Kali oder Natron, so wie Bleioxyd-haltendes Glas. LEWIS, DARTIGUES.

Die Entglasung erfolgt sowohl, wenn man das Glasgefäß innen und außen mit einem unschmelzbaren Pulver, dem *Cément*, umgibt, welches sein Zusammensinken hindert, wie mit Sand, Sand und Gyps, Beinaische, Thon, Ziegemehl, Kalk, Eisenoxyd, Kohle oder Ruß, als auch beim Erhitzen für sich, nur langsamer. LEWIS, DARTIGUES, MORVEAU. Sie erfolgt auf dieselbe Weise mit Glas, welches von einem Lavastrom umhüllt wird. MORVEAU. — Entweder ist diese Umwandlung mit DARTIGUES bloß von einem Uebergange der in ihrer Zusammensetzung unverändert bleibenden amorphen Glasmasse in den krystallisirten Zustand abzuleiten, sofern der anhaltende weiche Zustand den Atomen Gelegenheit gibt, sich zu Krystallmoleculen zu vereinigen. Oder es ist mit LEWIS, MORVEAU und DUMAS anzunehmen, dass das Glas bei dieser Umwandlung zugleich Alkali verliert, welches beim Glühen des Glases für sich verdunstet, beim Glühen zwischen einem Pulver von diesem aufgenommen wird; zugleich nimmt DUMAS an, dass das im Glase enthaltene Mangan- und Eisen-Oxydul in Oxyd übergeht. Nach LEWIS backt der das Glas als *Cément* umgebene Sand zusammen, weil er Alkali aufnimmt. DUMAS fand in einem entglasten Buttel-Glas bloß 2 Proc. Kali (neben 27,4 Kalk, 6,6 Mangan- und Eisen-Oxyd, 12,0 Alaunerde und 52,0 Kieselerde); auch spricht für diese Ansicht das Verhalten des Reaumürschen Porcellans beim Schmelzen, s. u.

Bei dieser Umwandlung sind folgende Grade zu unterscheiden: 1. Zuerst wird das Glas trübe und blau bei auffallendem, gelb bei durchfallendem Lichte, LEWIS, FOURNET, zeigt aber noch glasigen Bruch. Die blaue Färbung zeigt sich auch auf der Bruchfläche, rührt also nicht von Oxydation her. FOURNET. Die Trübung rührt ohne Zweifel von der Ausscheidung feiner Theilchen her, deren Zusammensetzung von der der übrigen Glasmasse verschieden ist. Aehnlich verhält sich manche Eisenschlacke (vorzüglich kieselsaurer Alaunerde-Kalk); Schlacke, die bei raschem Abkühlen grün wird, wird bei langsamem, wenn sie auch außen grün ist, im Innern blau und bei durchfallendem Licht gelb; aber ihr Pulver erscheint wieder grün. Hiermit hängt die Erscheinung zusammen, dass die Probe, die man vor dem Löthrohr durch Auflösen von vielen Erden und mehreren schweren Metalloxyden in Borax oder Phosphorsalz erhält, beim raschen Abkühlen klar bleibt, dagegen beim *stofsweisen Blasen* oder *Flattern*, wodurch sie längere Zeit in dem weichen Zustande erhalten wird, bei welchem sich krystallische Verbindungen erzeugen und ausschelden können, trübe wird. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 79, 370; auch *J. pr. Chem.* 26, 321).

2. Hierauf bilden sich weißse undurchsichtige Nadeln, von der Innern und äußern Oberfläche des Glases ausgehend, und zuletzt in der Mitte des Glases zusammenstrebend. Die Gränze des Zusammentritts ist oft durch eine braune Linie bezeichnet. Die so weit umgewandelte Masse ist das Reaumürsche Porcellan. Es hat, zwischen Pfeiffenthon gebrannt, eine glatte, zwischen Kalk oder Beinaische gebrannt, eine rauhe, runzlige oder blasige Oberfläche. Zwischen

Kohlenpulver gebrannt, erscheint es oberflächlich schwarz oder grau. LEWIS. Es ist weiß und fast undurchsichtig, zeigt auf dem Bruche ein stänglig faseriges Gefüge, ist specifisch schwerer als Glas; ist so hart, dass es Glas und bisweilen selbst Hergkrystall ritzt und am Stahl Funken gibt; es springt nicht so leicht durch Temperaturwechsel, wie Glas, und selbst Porcellan, und leitet die Wärme und Elektricität besser als Glas, daher es, nicht [369] isolirt, beim Reiben nicht elektrisch wird. Es eignet sich zu Gefäßen als Stellvertreter des Porcellans. Es schmilzt viel schwieriger, als Glas, und zwar zu einem weissen oder grauen, bloß an den Kanten durchscheinenden Schmelz von muschligem Bruch; härter als Glas, aber weicher als Reaumürsches Porcellan. Sein spec. Gew. verhält sich zu dem des nicht geschmolzenen Reaumürschen Porcellans = 2,625 : 2,801. Durch Reiben wird es nicht elektrisch. MORVEAU.

3. Setzt man das Brennen zu lange fort, so geht die stänglig faserige Absonderung, indem die Fasern durch Risse getrennt werden, in eine mehr feinkörnige, dann in eine grobkörnige über und das Ganze wird locker, graulich, und noch viel weniger schmelzbar. Wenn das Porcellan aus dem faserigen Zustande in den körnigen überzugehen angefangen hat, so lässt es sich im Essenfeuer noch schmelzen, zu einer perlfarbigen schwammigen Masse, die grünes Glas eingemengt enthält. Ist es ganz feinkörnig geworden, so schmilzt es zu einem schwammigen Klumpen. Aber grobkörnig gewordenes schmilzt nicht mehr im Essenfeuer, backt aber zu einer besonders harten Masse von dichtem Bruche zusammen. LEWIS (*Physikal. chem. Abhandlung, übers. v. KRÜNITZ*, 1, 425); vgl. auch DARTIGUES (*Ann. Chim.* 50, 325; auch *Schw.* 2, 112); GUYTON MORVEAU (*Ann. Chim.* 83, 113; auch *Schw.* 2, 137).

B. *Kohlensaures Kieselerde-Natron*. — Kochendes wässriges kohlensaures Natron löst die nicht zu stark geglühte Kieselerde und ihr Hydrat sehr reichlich auf, und verliert sie wieder beim Erkalten in gallertartiger Gestalt. PFAFF (*Schw.* 29, 383). Ist der Kieselerde Alaunerde beigemengt, so bleibt diese, mit einem grofsen Theil der Kieselerde und mit Natron verbunden, ungelöst. FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 335).

C. Die Kieselerde löst sich in schmelzendem Borax langsam, aber völlig zu einem klaren, strengflüssigen Glase auf.

D. Phosphorsalz löst beim Schmelzen vor dem Löthrohr nur sehr wenig Kieselerde auf; beim Erkalten bleibt das Glas klar. Der ungelöst bleibende Theil der Kieselerde erscheint als eine durchscheinende, aufgequollene Masse. BERZELIUS.

E. *Fluor-Siliciumnatrium*. — Bildet sich, gleich der Kaliumverbindung, beim Vermischen der Kieselflussssäure mit wässrigem Natron oder einem wässrigen Natronsalze, SCHEELE, BERZELIUS, und fällt leichter, als jene, nieder, ohne Regenbogenfarben zu zeigen. Der auf dem Filter gesammelte gallertartige Niederschlag zerfällt beim Trocknen zu einem weissen Mehle; krystallisirt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung in kleinen, glänzenden, wahrscheinlich regelmäfsig, 6seitigen, gerade abgestumpften Säulen. BERZELIUS.

	Krystallisirt.		Oder:	BERZELIUS.		
Na	23,2	24,60	NaO	31,2	33,09	32,844
Si	15	15,91	SiO ²	31	32,87	31,600
3 F	56,1	59,49	3 (F—O)	32,1	34,04	33,215
NaF, SiF ²	94,3	100,00		94,3	100,00	97,659

Schmilzt vor dem Glühen und verhält sich im Feuer gleich dem Fluor-Siliciumkalium; doch verliert es die ersten Antheile des Fluor-siliciums leichter, gesteht dann und entwickelt [370] das übrige erst in starker Hitze. Wenn man in den glühenden Tiegel Stücke von kohlensaurem Ammoniak wirft, so wird das Fluorsilicium zwar leichter verflüchtigt, doch bleibt dann beim Rückstande Kieselerde. Beim Erhitzen mit Kalium zerfällt

es in Fluornatrium, Fluorkalium und Silicium. Es wird durch Digestion mit wässriger Boraxsäure zwar zersetzt, doch scheidet sich lange nicht alle Kieselerde ab. Beim Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Kohlensäure und gallertartigem Gesteigen der Flüssigkeit. — Viel leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung, besonders in heissem. Ueberschuss von Säure vermehrt nicht die Löslichkeit. BERZELIUS.

F. *Kieselerde-haltendes Fluornatrium*. — Fluornatrium schmilzt mit Kieselerde bei einer Temperatur zusammen, in welcher es für sich nicht schmelzbar ist. Die Masse entwickelt in starker Glühhitze kein Fluorsiliciumgas. BERZELIUS.

G. *Kali-Natron-Wasserglas*. — 1 At. kohlensaures Kali und 1 At. kohlensaures Natron schmilzt mit 6 At. Kieselerde bei schwacher Glühhitze zu einem klaren Glase, welches gepulvert sich in kochendem Wasser zu einer Flüssigkeit löst, welche dünner ist, als die Lösung des Kaliwasserglases. DÖBEREINER (Pogg. 15, 243).

Silicium und Lithium.

Fluor-Siliciumlithium. — LiF, SiF_2 . Schiefst aus der Auflösung in Kieselflussssäure in kleinen, durchscheinenden Körnern an, unter dem Mikroskop 6seitige Säulen darstellend. Schmeckt schwach säuerlich-bitter. Schmilzt in der Glühhitze und behält hartnäckig sein Fluorsilicium. Außerst schwer in reinem Wasser löslich, leichter in solchem, welches Säure hält. BERZELIUS.

Silicium und Barium.

A. *Kieselsaurer Baryt*. — 1 Th. Kieselerde liefert, mit $\frac{1}{4}$ Baryt weißgeglüht, eine weiße brüchige, — mit $\frac{1}{3}$ Baryt eine harte, brüchige, an den Kanten durchscheinende, — mit $\frac{1}{2}$ Baryt eine geschmolzene, poröse, porcellanartige, — mit 1 Baryt eine harte, nicht geschmolzene, — mit 2 oder 3 Baryt eine geschmolzene, poröse, porcellanartige, — mit 4 Baryt eine an den Rändern geschmolzene, fast undurchsichtige Masse. Bei 2 Baryt und darüber ist die Verbindung in Säuren löslich. KIRWAN. Nach VAUQUELIN gibt 1 Th. Kieselerde mit 3 Baryt eine hellgrüne, zusammenhängende, in Säuren lösliche Masse.

B. *Fluor-Siliciumbaryum*. — Ein Gemisch aus wässriger 3fach-flusssäurer Kieselerde und salzsaurem Baryt erscheint anfangs klar, setzt aber nach kurzer Zeit viele kleine, harte Krystalle ab. GAY-LUSSAC u. THENARD. Fast aller Baryt wird gefällt, nur eine Spur bleibt in der Salzsäure gelöst. Mischt man die Lösungen kochend, so erhält man beim Erkalten etwas gröfsere, aber immer nur mikroskopische Krystalle, welche Säulen mit scharfer Zuspitzung sind. BERZELIUS. — Die Verbindung zerfällt beim Glühen leicht in Fluorsiliciumgas und zurückbleibendes Fluorbaryum. [371] Mit Vitriolöl geglüht, lässt sie 82,933 Proc. schwefelsauren Baryt. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, etwas besser in heissem, nicht besser in Salzsäure-haltendem. BERZELIUS.

BERZELIUS.

BaF	87,3	62,49	62,255
SiF ₂	52,4	37,51	37,745
BaF, SiF ₂	139,7	100,00	100,000

[Nach FRESENIUS löst sich 1 Th. in 3802 Th. reinem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 733 Th. mit Salzsäure ungesäuertem Wasser (Ann. Pharm. 59, 117). W.]

C. Kieselsaures Baryt-Kali. — Beim Vermischen der Kieselfeuchtigkeit mit Barytwasser fällt dieses Salz nieder, welches nach DALTON gleiche Atome Baryt und Kali enthält.

Silicium und Strontium.

A. Kieselsaurer Strontian. — 1 Th. Kieselerde schmilzt mit gleichviel Strontian theils zu einem bernsteinförmigen Glase, theils zu einem schwarzen und weissen Schmelz zusammen. KIRWAN. — Mit 3 Strontian bildet sie eine graue, zusammenhängende, klingende Masse, welche fast geschmacklos ist, sich nur wenig in Wasser, leicht in wässrigen Säuren auflöst. VAUQUELIN. — Kohlensäurer Strontian verwandelt sich in Kieselfeuchtigkeit in harten gewässerten kieselsauren Strontian. KUHLMANN.

B. Fluor-Siliciumstrontium. — Die Lösung des kohlensauren Strontians in Kieselflussssäure liefert beim Abdampfen und Erkalten Wasserhaltende, kurze, rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, die auf die beiden scharfen Seitenkanten gesetzt sind. Die Krystalle verwandeln sich beim Erhitzen in die undurchsichtige trockne Verbindung. Bei ihrem Auflösen in Wasser bleibt eine geringe Menge eines basischen Salzes ungelöst, während die Lösung überschüssige Säure hält. In gesäuertem Wasser lösen sie sich leicht und ohne Zersetzung. BERZELIUS.

C. Kieselsaures Strontian-Kali. — Durch Fällung der Kieselfeuchtigkeit mittelst Strontianwassers. DALTON.

Silicium und Calcium.

A. Kieselsaurer Kalk. — a. *Halb.* $2\text{CaO}, \text{SiO}_2$. — Durch heftiges Weisglühen von 1 At. reinem Quarz und 2 At. Marmor im Kohlentiegel in SEFSTRÖMS Gebläseofen (I, 495). Das Gemenge schmilzt nicht; bei etwas weniger Marmor erhält man eine geschmolzene Masse, die, so wie man sie herausnimmt, in 1 Minute, ohne Gewichtsveränderung, aus einander fällt, und die 58,77 Proc. Kalk auf 41,10 Kieselerde hält. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 145).

b. *Einfach.* — Findet sich als *Tafelspath* oder *Wollastonit*. — X-System 2 u. 1gliedrig; mit 2, den Flächen der rhombischen Säule entsprechenden Blätterdurchgängen, von $95^\circ 18'$ und $84^\circ 42'$; spec. Gew. 2,8 bis 2,9; von der Härte des Apatits. Weiss, durchscheinend; schmilzt vor dem Löthrohr schwierig zu einem halb-durchsichtigen Glase, wird, roh oder gegläut, durch Salzsäure völlig zersetzt, unter [372] Abscheidung von Kieselgallerte. — WALCHNER (*Schw.* 47, 245) fand im Gestelle eines Hohisenofens *künstlichen Tafelspath*, von blättrigem Bruche, grauweiss, durchscheinend, ebenfalls durch Salzsäure zersetzbar, jedoch 7,8 Proc. Alaunerde haltend. — Durch Zusammenschmelzen im Essenfeuer erhält man eine blaugraue, schwach durchscheinende, dem Chalcedon ähnliche Masse von 2,86 spec. Gew. und theils splitterigem, theils krystallischem Bruche. SEFSTRÖM.

	Tafelspath.		H. ROSE. STROMEYER.	
CaO	28	47,46	47,35	47,412
SiO ₂	31	52,54	52,65	51,445
MnO 0,257, FeO 0,401, HO 0,076				0,734
CaO, SiO ₂	59	100,00	100,00	99,591

Kieselerdehydrat fällt aus Kalkwasser ein dem Tafelspath ähnliches Pulver. FUCHS.

c. *Anderthalb.* — $2\text{CaO}, 3\text{SiO}_2$. — 2 At. Marmor mit 3 At. Quarz im Essenfeuer. Schmilzt viel leichter als b, von 2,74 spec. Gew., übrigens b im Aeußern völlig ähnlich, doch etwas zerbrechlicher. SEFSTRÖM.

[Findet sich als Grolith in kugligen Concretionen, die aus strahligen Platten gebildet sind; weifs, vor dem Löthrohr sich in Platten zersplittend, endlich schmelzend. In Salzsäure leicht löslich. ANDERSON (*Phil. Mag. J. ser. IV, 1, 23*).

			Berechnung.	Grolith. ANDERSON.
CaO	2	56	31,80	33,24
MgO				0,18
Al ² O ³				1,48
SiO ²	3	93	52,84	50,70
HO	3	27	15,36	14,18
$2\text{CaO}, 3\text{SiO}_2 + 3\text{HO}$			100,00	99,78 L.]

d. *Zweifach.* — $\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$. — *α. Trocken.* — 1 At. Marmor mit 2 At. Quarz im Essenfeuer gibt eine schwierig schmelzende Masse; deren unterer dichter Theil reicher an Kieselrde ist, als der obere schwammige. SEFSTRÖM.

β. Einfach gewässert. — $\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, \text{Aq.}$ — Hierher scheint der *Dauburit* von SHEPARD (*Sill. amer. J. 25, 137*) zu gehören.

γ. Zweifach gewässert. — *Okenit* oder *Dysklasit*. Strahlig und faserig, von 2,28 spec. Gew.; weifs, perlglänzend; schmilzt vor dem Löthrohr unter Aufschäumen zu porcellanartiger Masse; gibt mit Borax farbloses Glas, löst sich schwer und unvollständig in Phosphorsalz; wird als Pulver leicht von kalter Salzsäure zersetzt (nach dem Glühen nicht mehr), unter Ausscheidung gallertartiger Kieselrdeflocken. v. KOBELL (*Kastn. Arch. 14, 333*).

		Okenit.	v. KOBELL.
CaO	28	25,92	26,59
2 SiO ²	62	57,41	55,64
2 HO	18	16,67	17,00
		Alaunerde und Eisenoxyd 0,53	
$\text{CaO}, 2\text{SiO}_2 + 2\text{Aq}$		100,00	99,76

e. *Dreifach.* — $\text{CaO}, 3\text{SiO}_2$. — 1 At. Marmor schmilzt mit 3 Quarz zu einer homogenen, blasigen, perlgrauen Masse zusammen. SEFSTRÖM.

Kreide, Gyps, selbst phosphorsaurer Kalk zersetzen wässriges, kiesel-saures Kali oder Natron in kohlen-saures u. s. w. Alkali und in gewässerten kiesel-sauren Kalk, welcher auf ihrer Oberfläche eine harte politurfähige Masse bildet, aber an der Luft leicht abfällt. KUHLMANN (*Ann. Pharm. 41, 220*). —

[BISCHOF (*Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. 1, 832—836*) hat nachgewiesen, dass kohlen-saurer Kalk durch eine Lösung von kiesel-saurem Kali weder in der Kälte, noch beim Kochen zersetzt wird, und dass auch in der Glühhitze kohlen-saurer Kalk und kiesel-saures Alkali sich nicht wechselseitig zersetzen. Das Erhärten der mit kiesel-saurem Natron getränkten Kreide wird nicht durch die Bildung von hydraulischem Mörtel bedingt, sondern hat darin seinen Grund, dass eine Verbindung von kohlen-saurem Kalk mit kiesel-saurem Natron gebildet wird, wie sie BISCHOF künstlich dargestellt hat, und sie sich natürlich als Cancrinat findet. L.]

Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel.

Ein breiartiges Gemenge von Kalk, Kieselrde und Wasser, welches unter Wasser allmählig zu Krystallwasser-haltendem kiesel-sauren Kalk, zu einer zeolithartigen Verbindung, erhärtet. Je nach der Natur der Materialien können sich diesem Salze auch kiesel-saurer Alaunerdekalk, kiesel-saure Alaunerde-Blittererde u. s. w. be-mengen. Die Kieselrde muss sich in einem solchen Zustande befinden, dass sie fähig [373] ist, auf nassem Wege eine Verbindung mit dem Kalk einzugehen. — Zur Bereitung dieses Wassermörtels mengt man entweder reinen (*fetten*) Kalk, nach dem Brennen zu Brei gelöscht, mit schlicklichen

Kieselerde-haltenden Materialien, den Cämenten, oder man brennt natürliche oder künstliche Gemenge des Kalks mit Kieselerde-haltenden Stoffen und verarbeitet den so erhaltenen mageren Kalk mit Wasser.

A. *Fetter Kalk mit Cäment.* — Man nimmt 4 bis 5 Theile fein gepulvertes Cäment auf 1 Th. Kalk, den man entweder vor oder nach dem Mergen mit dem Cäment löschet; das Gemenge, welches einen steifen Teig bildet, wird entweder erst einige Stunden der Luft dargeboten, oder sogleich unter Wasser gebracht, und 3 Monate darunter gelassen. Mancher Mörtel fängt in 1 Tage, anderer erst in mehreren Tagen zu erhärten an, aber der später erhärtende wird oft gerade fester. Größere Wärme begünstigt die Wirkung. Quarz, noch so fein gepulvert, geht in 3 Monaten keine Verbindung mit dem Kalkbrel ein. Fuchs. (Ein sehr kleiner Theil der Kieselerde des Quarzes wird nach PETZOLD (*J. pr. Chem.* 16, 96) vom Kalk aufgenommen). 8 Th. Quarzpulver, mit 1 Th. Kalkpulver innig gemengt und bis zum Zusammensintern geglüht, gibt jedoch ein Cäment, von welchem 5 Th. mit 1 Th. Kalk (durch Wasser gelöscht) langsam, aber sehr fest erhärtet. Der meiste Opal gibt ein ziemlich gutes Cäment; eben so aus Kieselfeuchtigkeit durch Salmiak gefüllte Kieselerde. Natrolith, Analcim und Stilbit geben ein gutes Cäment; nach dem Glühen sind sie wirkungslos. — Trass, Puzzolane, bis zur anfängenden Schmelzung gebrannter Ziegelthon, je nach seiner Natur verschieden hart gebrannter Töpferthon (mancher bedarf des Glühens mit Kalk), gelind geglühte Porcellanerde von Passau und die meiste Hohofenschlacke geben ein sehr gutes Cäment. Aus manchem Thon wird hierbei Kalkfrel, Pechstein, Obsidian und Bimsstein geben ein Cäment von mittlerer Härte, brauchen jedoch lange Zeit zum Erhärten. Feldspath gibt erst in 5 Monaten einen Mörtel von geringem Zusammenhalt; nach dem Schmelzen für sich und noch mehr nach dem Schmelzen mit etwas Kalk ist er wirksamer. Glas verhält sich wie geschmolzener Feldspath. Ungeglühter Prehnit ist unwirksam, stark geglühter gibt ein gutes Cäment. Sehr schlecht eignen sich, selbst nach dem Glühen, Bittererde-reiche kiesel-saure Salze, wie Speckstein, Talk, Tremolit, Diopsid; in ihnen ist die Kieselerde schon mit zu viel Bittererde und zum Theil auch Kalk verbunden, als dass sie aus dem Kalkbrel noch viel aufzunehmen vermöchte. Nur nach dem Schmelzen im Essenfeuer, wodurch er Funken gebend geworden ist [und aus dem Tegel Kieselerde und Alaunerde aufgenommen hat?], gibt der Speckstein einen ziemlich guten Mörtel. Tafelspath, selbst nach dem Glühen, Frischschlacke und Lievrit sind ohne Wirkung. — Mit diesen Cämenten erhärtet gebrannter und gelöschter Dolomit noch schneller und fester, als gebrannter Kalk. — Bei Anwendung solcher Fossilien, welche Kali, Natron oder Lithon halten, wird ein großer Theil dieser Alkalien durch den Kalk in Freiheit gesetzt und ins Wasser übergeführt, besonders reichlich, wenn man mehr Kalk anwendet, als zur Bildung des Mörtels nöthig ist. So verhalten sich Natrolith, Analcim, Leucit, Feldspath (welcher 10 Proc. Kali entlässt), Lithonglimmer, Pechstein, Obsidian, Bimsstein, und mancher Thon. Gebrannter Dolomit treibt diese Alkalien noch besser aus, als gebrannter Kalk. (II, 325, Mitte.)

Zur Erhärtung des Mörtels trägt auch die vom Wasser aus der Luft aufgenommene Kohlensäure ein wenig bei, wenigstens ist lange unter Wasser aufbewahrter Mörtel auf der Oberfläche am härtesten, und braust hier mit Säuren. Bei weichem Mörtel kann die Kohlensäure aber auch zersetzend wirken. — Gut erhärteter Mörtel ist so fest wie Kalkstein. Sein spec. Gew. ist um so geringer, je mehr er Wasser enthält, und der aus gefällter Kieselerde und Kalkbrel erzeugte ist daher am leichtesten. Er gibt mit Salzsäure eine Gallerte, sofern diese die mit dem Kalk verbundene Kieselerde abscheidet. Doch bleibt das Innere des Cämentpulvers [374] unverändert, vom erzeugten Mörtel eingehüllt und zusammengehalten. Fuchs.

B. *Natürliche oder künstliche Gemenge des Kalksteins mit Kieselerde haltenden Körpern.* a. *Natürliche Gemenge oder hydraulischer Kalkstein.* — Dies ist Mergel, d. h. ein Gemenge von kohlen-saurem Kalk mit Thon (gewissermaßen kiesel-saurer Alaunerde). Er wirkt am besten, wenn er auf 3 Th. kohlen-sauren Kalk 1 Th. Thon hält. Beträgt der Thon viel weniger, so hat man nach dem Brennen und Löschen noch ein Cäment zuzusetzen, und umgekehrt gelöschten fetten Kalk, wenn die Menge des Thons im hydraulischen Kalk zu groß ist. Je inniger die Natur den kohlen-sauren Kalk und Thon gemengt hat, desto besser.

Beim Glühen des hydraulischen Kalks vereint sich der Kalk mit der Kiesel- und Alaun-Erde des beigemengten Thons, so dass er dann mit Salzsäure Kieselgallerte gibt. Je mehr Thon vorhanden ist, desto schwächer hat man zu glühen, damit die Masse nicht schmelze. Ein Kalkstein jedoch, der weniger als 20 Proc. Thon hält, ist fast unschmelzbar. Der gebrannte hydraulische Kalk, gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angemacht, erhärtet, indem der beim Brennen erzeugte kiesel-saure Alaunerde-Kalk Krystallwasser aufnimmt. Auch wenn der Mergel so schwach gebrannt war, dass er noch Kohlensäure hält, erhärtet er, oft besonders schnell, sofern auch der halbkohlensaurer Kalk Wasser bindet (II, 171). FUCHS (*Pogg.* 27, 591).

Analysen verschiedener Arten von Kalkmergel, die als hydraulischer Kalk dienen, auch desjenigen, von der Insel Sheppey, welcher das sogenannte *römische Cäment* liefert, von H. MEYER und KERSTEN (*J. pr. Chem.* 22, 405; 25, 317).

Beim Auflösen des Mergels in verdünnter Salzsäure bleibt der Thon zurück. — Die meisten Mergelarten halten noch mehr Kali- und Natron-Salze, als der reine Kalkstein. Das Kali und Natron begünstigt die Verbindung der Kieselerde mit dem Kalk beim Brennen, indem es zuerst die Kieselerde aufnimmt und dann an den Kalk abtritt. Bei Abwesenheit eines löslichen Alkali's erfolgt die Verbindung des Kalks mit der Kieselerde beim Glühen unvollständiger. Daher erhält man einen bessern hydraulischen Kalk, wenn man den Mergel vor dem Glühen mit 5 Proc. Pottasche innig mengt. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 220).

b. *Künstliche Gemenge.* — 4 Maafs Kreide mit 1 Maafs Thon. БРАТНИК. 6 Maafs gelöschter Kalk mit 1 Maafs Thon. VICAT. Das innige Gemenge wird zu Kugeln geformt, gebrannt und gemahlen. In England brennt man ein Gemenge von Kreide und geglühtem Feuerstein. Der auf letztere Weise erhaltene hydraulische Kalk, gepulvert, löschet sich langsam mit Wasser, wird sehr zähe und erhärtet dann zu einer weissen, feinkörnigen, harten, polirturfähigen Masse, welche 51,9 Proc. Kalk, 3,4 Bittererde und Alaunerde, 15,0 verbundene Kieselerde (die sich bei der Behandlung der Masse mit Säuren gallertartig abscheidet), 1,4 unveränderten Kiesel-sand und 28,0 Wasser und Kohlensäure hält. БРАТНИК.

[KUHLMANN hat künstlichen Cämentstein dargestellt, durch Mischen von Kalk oder Kreide mit einer Lösung von Kieselerde oder Alaunerde in Kali- oder Natron-Lauge, oder selbst mit einer Lösung von schwefelsaurer Alaunerde oder gewöhnlichem Alaun. Wird die Kieselerdelösung mit gepulverter Kreide gemengt, so wird die breiartige Masse an der Luft allmählig fest und nimmt einen Grad von Härte an, der dem der besten hydraulischen Mörtel gleichkommt. Wenn Stücke von Kreide oder lockerem Kalkstein in eine Lösung von kiesel-saurem Kali getaucht und einige Tage der Luft ausgesetzt werden, werden sie so hart, dass sie Kalkstein ritzen und eine gute Poltur annehmen. Auf ähnliche Weise kann gebrannter Gyps gehärtet werden; er wird durch kiesel-saure Alkalien schneller und vollständiger als kohlensaurer Kalk zersetzt. Man kann ihn auch härten, indem man ihn mit einer Alaunlösung tränkt und darauf brennt. KREATING (*Polytechn. Centralbl.* 1847; 126) erreicht dasselbe, indem er den gebrannten Gyps mit einer Lösung von 1 Pfund Borax auf 9 Pf. Wasser löschet und ihn darauf 6 Stunden lang erhitzt. Das Härten geschieht noch vollständiger, wenn man 1 Pf. Weinstein und die doppelte Menge Wasser zu der Lösung zusetzt. Bei dem Erhärten dieser künstlichen Steine spielt die atmosphärische Kohlensäure die Hauptrolle, indem sie das kiesel-saure Kali zersetzt und die kiesel-saure ausscheidet, die durch ihr Schwinden bedeutend zur grösseren Erhärtung der Masse beiträgt. Beim Ausschluss der Luft findet diese Wirkung nicht statt. Eine Lösung von kiesel-saurem Kali erstarrt an der Luft allmählig und bildet nach 14 Tagen eine durchsichtige gallertartige Masse, die allmählig grofse Härte annimmt, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüfsen, und nach einigen Monaten so hart ist, dass sie Glas ritzt. KUHLMANN vermuthet, dass die Entstehung der krystallisirten Kieselerde in den Kalkgebirgen, so wie die des Feuersteins, Achiats u. s. w. ihren Grund in einer Zersetzung von kiesel-saurem Kali durch Kohlensäure haben wird. Zur Bestätigung dieser Ansicht ist nachgewiesen, dass diese Mineralien nach dem Glühen und Pulvern alkalisch reagiren. W.]

Sowohl der natürliche als der künstliche hydraulische Kalk wird nach dem Pulvern und vor dem Löschen mit feinem Quarzsand gemengt, welcher auf 1 Th.

hydraulischen Kalk bei Arbeiten unter der Erde, oder unter Wasser bloß $\frac{2}{3}$, bei Bewürfen von Mauern $2\frac{1}{2}$ Th. beträgt. **BERTHIER**.

Ueber hydraulischen Mörtel vergl. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 22, 62; 44, 113); **VICAT** (*J. Phys.* 86, 189; *Ann. Chim. Phys.* 5, 387; 15, 365; 23, 69 u. 424; 32, 197; 34, 102; 66, 93).

Der **Luftmörtel** ist ein Gemenge von zu Brei gelöschtem reinen (fetten) Kalk mit feinem und gröbern Sand von Quarz, Kalkstein u. s. w., welche nicht chemisch auf den Kalk wirken. Die Erhärtung erfolgt theils durch das Austrocknen, theils durch die Anziehung von Kohlensäure.

[375] **B. Borax- und kiesel-saurer Kalk.** — a. **Einfach-gewässert.** — **Datolith.** — $\text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}, 2\text{SiO}_2 + \text{Aq.}$ Schiefe rhombische Säulen. **Fig.** 107 u. a. Gestalten. $i : t = 91^\circ 41'$; $u : u' = 77^\circ 30'$. **Spec. Gew.** 3,344 **STRÖMEYER**; in der Härte zwischen Feldspath und Apatit. Farblos, durchsichtig oder durchscheinend.

Verliert sein Wasser erst in starker Rothglühhitze, unter Verlust der Durchsichtigkeit. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht, unter Aufschäumen und grüner Färbung der Flamme zu einem farblosen Glase. Löst sich nur theilweise im Phosphorsalz. Löst sich in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte.

b. **Zweifach-gewässert.** — **Botryolith.** — $\text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}, 2\text{SiO}_2 + 2 \text{Aq.}$ Nierenförmig, zartfaserig.

	Datolith. STRÖMEYER. RAMMELSBERG.					Botryolith. RAMMELSBERG.		
2 CaO	56	34,61	35,67	35,41	2 CaO	56	32,79	34,27
2 SiO ²	62	38,32	37,36	37,65	2 SiO ²	62	36,30	36,39
B ₂ O ₃	34,8	21,51	21,26	21,24	B ₂ O ₃	34,8	20,37	18,34
H ₂ O	9	5,56	5,71	5,70	2 H ₂ O	18	10,54	10,22
					Alaunerde und Eisenoxyd		0,78	
	161,8	100,00	100,00	100,00		170,8	100,00	100,00

C. Fluor-Siliciumcalcium. — Man digerirt geschlämmten Flussspath und fein vertheilte Kieselerde mit verdünnter Flusssäure, oder man setzt zu dreifach flusssaurer Kieselerde so lange kohlen-saurer Kalk, als sich noch etwas löst, und dampft die Auflösung bei gelinder Wärme zum Krystallisiren ab. — 4seitige, schief abgestumpfte Säulen. — Lässt beim Glühen für sich 36,2 Proc. Fluorcalcium, und beim Glühen mit Schwefelsäure 63,69 Proc. schwefelsauren Kalk; entwickelt, mit der 6fachen Menge Bleioxyd geblüht, 16,21 Proc. Wasser. — Wird durch Wasser einem Theil nach in einen Rückstand von Kieselerde und Fluorcalcium, und in sich lösende Kieselflusssäure zersetzt, durch deren Vermittlung der andere Theil unzersetzt gelöst wird. Löst sich vollständig in Kieselflusssäure. Beim Abdampfen der Lösung erhält man die vorigen Krystalle wieder. Löst sich ohne Zersetzung in Salzsäure; wird aber beim starken Abdampfen der Lösung unter Entweichen von Kieselflusssäure und Bildung von salzsaurem Kalk zersetzt. Fügt man zu der frisch bereiteten Lösung in Salzsäure Ammoniak, so fällt Fluorcalcium mit Kieselerde nieder, während salzsaures und phosphorsaures Ammoniak gelöst bleibt. **BERZELIUS.**

	Oder :				BERZELIUS.	
Ca	20	18,33	CaO	28	25,67	26,40
Si	15	13,75	SiO ²	31	28,41	
3 F	56,1	51,42	3 (F - O)	32,1	29,42	
2 H ₂ O	18	16,50	2 H ₂ O	18	16,50	16,25
CaF, SiF ² + 2 Aq	109,1	100,00		109,1	100,00	

D. Kiesel-saures Kalk-Kali. — a. Vieles Glas hält diese 3 Stoffe.

b. Der Niederschlag, welchen Kalkwasser in Kieselfeuchtigkeit erzeugt, hält nach DALTON, außer Kieselerde und Kalk, auch Kall.

[376] c. *Apophyllit* (*Ichthyophthalm*, *Tesselit*, *Oxhaverit*). — Viergliedriges X-System. Fig. 28, 29, 32 u. a. p : e = 119° 30'; q : e = 127° 59'; leicht nach p, schwieriger nach q spaltbar. Spec. Gew. 2,3335 HAUY. Farblos, durchsichtig, auf den Spaltungsflächen nach p perglänzend. — Blättert sich vor dem Löthrohr auf und schmilzt dann leicht zu blasigem Glase. Zerfällt in Salzsäure anfangs in farbenspielende Schuppen, und löst sich dann unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt eines Schleims; wird nach dem Glühen nur schwierig durch Salzsäure zersetzt; nach dem Schmelzen und Pulvern etwas besser.

	<i>Apophyllit.</i>		BERZELIUS.	STROMEYER.	C. GMELIN.
KO	47,2	5,30	5,27	5,31	6,13
8 CaO	224	25,14	24,71	25,22	25,00
15 SiO ²	465	52,20	52,13	51,86	53,90
F — O	10,7	1,20	0,82		
16 HO	144	16,16	16,20	16,91	15,70
	890,9	100,00	99,13	99,30	100,73

F — O bedeutet hypothet. trockne Flussssäure; sie bildet mit 1 At. CaO 1 At. CaF. Hiernach ist die Formel des Apophyllits vielleicht: $\text{K}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2 + 6(\text{CaO}, 2\text{SiO}_2) + \text{CaO}, \text{SiO}_2 + \text{CaF} + 16 \text{Aq.}$

[RAMMELSBERG betrachtet den Fluorgehalt im Apophyllit entweder als mechanisch eingemengt oder als Vertreter eines Theils des Sauerstoffs. Die Formel, die er dem Minerale gibt, ist: $\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_3 + 6(\text{CaO}, \text{SiO}_3) + 15 \text{HO}$ oder $2\text{K}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2 + 6(2\text{CaO}, 3\text{SiO}_2) + 30 \text{HO}$ (Pogg. 68, 506). W.]

D. *Kieselsaures Kalk-Natron*. — *Pektolith*. — Faserige Massen von sphärischer Oberfläche, von 2,69 spec. Gew. Wird durch gelindes Glühen weniger glänzend und leichter zerreiblich. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht, unter schwachem Blasenwerfen zu durchscheinendem Glase. Löst sich leicht in Borax zu klarem Glase, gibt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett. Wird in Stücken durch concentrirte Salzsäure erst in mehreren Tagen zersetzt, wobei es auseinander geht und gallertartige Ansätze zeigt; in Pulvergestalt wird es rascher zersetzt, wobei sich die Kieselerde nicht als Gallerte, sondern in schleimigen Flocken abscheidet. Gibt nach dem Glühen, und selbst nach dem Schmelzen, gepulvert, mit Salzsäure eine steife Gallerte. v. KOBELL (*Kastn. Arch.* 13, 355).

	<i>Pektolith.</i>		V. KOBELL.
KO			1,57
NaO	31,2	8,99	8,26
4 CaO	112	32,26	33,77
6 SiO ²	186	53,57	51,30
2 HO	18	5,18	3,89
Alaunerde mit Eisenoxyd			0,90
	347,2	100,00	99,69

$\text{NaO}, 2\text{SiO}_2 + 4(\text{CaO}, \text{SiO}_2) + 2 \text{Aq.}$ Ein Theil des Natrons ist durch Kall vertreten. Nach BERZELIUS kommt im Pektolith etwas Fluor vor.

Verwand hiermit ist WALKERS *Wollastonit*, welcher enthält: 5,55 Natron, 30,79 Kalk, 2,59 Bittererde, 1,18 Eisenoxyd und Alaunerde, 54,00 Kieselerde und 5,43 Wasser.

Silicium und Magnium.

A. *Kieselsaure Bittererde*. — a. *Halb*. — α. *Trocken*. — 1. 2 At. Bittererde liefern mit 1 At. Kieselerde im 2stündigen heftigen Gebläsefeuer einen milchweißen schwammigen Schmelz. SEYSTRÖM.

2. *Chrysolith* und *Olivin*. Findet sich häufig in den Meteorsteinen als *Meteor-Olivin*. X-System 2 u. 2gliedrig. Fig. 75 mit p-Fläche u. a. Gestalten. : t = 131° 29'; y : m = 141° 40'; t : u = 114° 6'; u : m = 155° 54'; u' : u = 131° 48'; spaltbar nach t. HAUY. Spec. Gew. 3,33 bis 3,44; härter als Feldspath; durchsichtig, meistens gelbgrün. [377] Schmilzt nicht vor dem Löthrohr.

Der Chrysolith wird nicht durch Salzsäure zersetzt, aber durch Schwefelsäure, ohne jedoch eine Gallerte zu geben, v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 5, 214); der gepulverte Olivin zersetzt sich durch Salzsäure sehr leicht, und gibt damit eine Gallerte, BERZELIUS (*Jahresbericht* 15, 217).

			STROMEYER.		WALMSTEDT. BERZELIUS.	
			a	b	c	d
2 MgO	40	56,34	50,13	50,49	44,87	47,35
FeO			9,19	8,17	15,38	11,72
SiO ₂	31	43,66	39,73	40,09	40,16	40,86
MnO			0,09	0,20	0,10	0,43
NiO			0,32	0,37		
Al ₂ O ₃			0,22	0,19	0,10	
SnO ₂ mit CuO						0,17
2 MgO, SiO ₂	71	100,00	99,68	99,51	100,61	100,53

a ist orientalscher Chrysolith; — b Olivin aus dem Basalt des Vogelsbergs; — c Olivin der Somma; — d Olivin, das sibirische Meteoreisen von PALLAS begleitet. — Ein bald geringerer, bald größerer Theil der Bittererde wird durch Eisenoxydul vertreten, welches im *Hyalosiderit*, der übrigens die Krystallform des Chrysoliths zeigt, und mit Salzsäure Gallerte liefert, nach WALCHNER 28,49 Proc. beträgt.

β. *Gewässert.* — *Villarsit.* — X-System 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 42; stumpfer Winkel der rhombischen Basis ($u^1 : u$) = $119^\circ 59'$. Gelbgrün, körnig. DUFRÉNOY (*Compt. rend.* 14, 698).

	Villarsit.		DUFRÉNOY.
4 MgO	80	52,98	47,37
2 SiO	62	41,06	39,60
HO	9	5,96	5,90
KO 0,46; CaO 0,53; MnO 2,42; FeO 3,59		7,00	
2(2 MgO, SiO ₂) + Aq	151	100,00	99,77

b. *Zweidrittel kieselsaure Bittererde* — α. *Zweifach-gewässert.* — *Edler Serpentin* oder *Ophit* (nebst *Marmalith*, *Pikrolith* und *Schillerndem Asbest* von Reichenstein). — *Serpentin*: dicht, von 2,5 bis 2,6 spec. Gew. und der Härte des Kalkspaths. Durchscheinend, meistens grün. Fettglänzend; fettig anzufühlen. Gibt, im Kolben erhitzt, Wasser, und wird undurchsichtig. Schmilzt vor dem Löthrohr höchstens an den Kanten zu weißem Schmelz; gibt mit Phosphorsalz ein Kiesel skelett; schmilzt mit weniger kohlen saurem Natron zusammen, doch schwierig; gibt mit mehr eine aufgeschwollene unschmelzbare Masse. Röthet sich beim Glühen mit Kobaltlösung. Löst sich als Pulver in concentrirter Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte, leichter in Schwefelsäure unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt eines schleimigen Pulvers. — Der *Pikrolith* ist faserig, zeigt übrigens dieselben Verhältnisse. — Der *schillernde Asbest* ist faserig, seidenglänzend. Vor dem Löthrohr runden sich nur seine feinsten Fasern ab. Er wird durch concentrirte Salzsäure leicht und vollkommen zersetzt, wobei die Kieselerde in der Form der Fasern mit Seidenglanz bleibt. v. KOBELL.

[378]

			HARTWALL. MOSANDER.		LYCHNELL.		
			a	b	c	d	e
3 MgO	60	42,86	41,66	44,20	40,64	42,41	41,25
2 SiO ₂	62	44,28	42,97	42,34	41,95	41,58	41,67
2 HO	18	12,86	12,02	12,38	11,68	11,29	13,80
FeO			2,48	0,18	2,22	2,17	1,64
Al ₂ O ₃			0,87		0,37	Spur	
CO ₂				0,87	3,42	2,38	1,37
	140	100,00	100,00	99,97	100,28	99,73	99,73

	LYCHNELL.		STROMEYER.		V. KOBELL.	KÜHN.
	f	g	h	i	k	
MgO	42,16	33,44	37,16	40,00	40,60	
SiO ²	42,16	40,98	41,66	43,50	44,48	
HO	12,33	12,86	14,72	13,80	12,35	
FeO	1,98	8,72	4,05	2,08	2,34	
Al ² O ³		0,73		0,40		
CO ²	1,03	2,73	MnO 2,25			
	99,66	98,46	99,84	99,78	99,77	W.]

3 MgO, 2 SiO² + 2 Aq oder 2 (MgO, SiO²) + (MgO, 2 Aq). — a ist edler Serpentin von Snarum; — b von Gullsjö; — c von Fablun; — d von Swärdsjö; — e Marmalith von Hoboken; — f gemeiner Serpentin von Sala; — g Pikrolith von Taberg; — h Pikrolith von Philipstad; — i schillernder Asbest von Reichenstein. [k. *Metaxit* als neues Mineral von KÜHN beschrieben (*Ann. Pharm.* 59, 363). Formel: 2 (MgO + SiO² + ½ HO) + (Mg, HO). W.] Ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul vertreten, besonders im Pikrolith. Die Kohlensäure rührt von belgemenstem Magnesit her; in der unter c, d, e, f und g angegebenen Menge von Kohlensäure ist auch Bitumen begriffen.

β. *Dreifach gewässert*. — 1. *Teweylith*, 3 MgO, 2 SiO³ + 3 Aq. — Von 2,2474 spec. Gewicht, amorph. THOMSON. — 2. *Hydrophit*. — (2 MgO, FeO + 2 SiO³) + 3 Aq. Von 2,65 spec. Gew.; weich, grün, serpentinartig, vor dem Löthrohr nicht schmelzbar. SVANBERG (*Jahresber.* 20, 216).

	Deweylith.		THOMSON.		Hydrophit.		SVANBERG.	
3 MgO	60	40,27	40		2 MgO	40	24,36	21,08
2 SiO ²	62	41,61	40		MnO			4,66
3 HO	27	18,12	20		FeO	35,2	21,44	22,73
					2 SiO ²	62	37,76	36,19
					3 HO	27	16,44	16,08
					Al ² O ³			2,89
					VO ³			0,12
	149	100,00	100			164,2	100,00	100,75

c. *Dreiviertel kieselsaure Bittererde*. — *Gewässert*. —

a. Der *Antigorit* ist 4 MgO, 3 SiO² + Aq, oder genauer, sofern ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul ersetzt ist, (10 MgO, 2 FeO + 9 SiO²) + 3 Aq. Vgl. SCHWABER (*Pogg.* 49, 595).

b. Der *Schillerspath* scheint zu sein: 4 MgO, SiO² + 3 Aq oder MgO, 3 Aq, + 3 (MgO, SiO²); doch ist auch hierin ein großer Theil der Bittererde durch Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalk vertreten. Vgl. KÖHLER (*Pogg.* 11, 192).

d. *Einfach-kieselsaure Bittererde*. — α. *Trocken*. — 1. 1 At. Bittererde und 1 At. Kieselerde gehen im 2stündigen heftigen Gebläsefeuer ein perlgänzendes, fast weißes Email, äußerlich krystallisch. SEFSTRÖM.

[379] 2. Der *Asbest von Koruk*, von LAPPE (*Pogg.* 35, 456) untersucht und das Bisilicate of Magnesia von THOMSON scheinen hierher zu gehören.

	LAPPE.		THOMSON.	
MgO	20	39,22	31,38	36,52
SiO ²	31	60,78	58,48	56,64
CaO			0,04	
FeO			9,22	Fe ² O ³ 2,46
MnO, CaO, Al ² O ³ , PO ⁵			0,88	Al ² O ³ 6,07
MgO, SiO ²	51	100,00	100,00	101,69

β. *Gewässert*. — 1. *Pikrosmin*. — 2. u. 2gliedriges X-System; nicht in Krystallen gefunden, aber nach den Blätterdurchgängen Fig. 74 entsprechend; leicht spaltbar nach m, weniger nach t, u und l. l : l = 117° 49'; u' : u = 53° 8'. Auf der Spaltungsfläche mperlgänzend, auf den übrigen glasglänzend; hellgrünrau, an den Kanten durchscheinend; etwas weicher als Kalkspath, von 2,66 spec. Gew. HÄIDINGER. Entwickelt beim Glühen Wasser, wobei er zuerst

schwarz, dann weiß wird. Schmilzt nicht, aber erhärtet vor dem Löthrohr. Löst sich in Borax, und, mit Hinterlassung eines Kieselskeletts, in Phosphorsalz; gibt mit kohlensaurem Natron eine trübe halbgeschmolzene Masse; röthet sich beim Glühen mit Kobaltlösung. MAGNUS (*Pogg.* 6, 53).

MAGNUS.			
<i>Pikrosmin.</i>			
2 MgO	40	36,04	33,35
2 SiO ²	62	55,85	54,89
HO	9	8,11	7,30
MnO	.	.	0,42
Fe ² O ³	.	.	1,40
Al ² O ³	.	.	0,79
2 (MgO, SiO ²) + Aq	111	100,00	98,15

2. *Pikrophyll* und *Aphrodit* oder *Meerschäum von Longbanshyttan*. *Pikrophyll*: derb, blättrig, von 2,73 spec. Gew., weicher als Kalkspath; schimmernd, dunkelgraugrün, dem Serpentin ähnlich. Gibt beim Glühen Wasser und wird weiß, behält aber seinen Glanz. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, schmutzgröth. SVANBERG (*Pogg.* 50, 662).

SVANBERG.				BERLIN.	
<i>Pikrophyll.</i>				<i>Aphrodit.</i>	
CaO	.	.	0,78		
3 MgO	60	35,09	30,10	33,72	
MnO	.	.	Spur	1,62	
FeO	.	.	6,86	0,59	
3 SiO ²	93	54,38	49,80	51,55	
2 HO	18	10,53	9,83	12,32	
Al ² O ³	.	.	1,11	0,20	
3 (MgO, SiO ²) + 2 Aq	171	100,00	98,48	100,00	

Wegen des größern Wassergehaltes betrachtet BERLIN den *Aphrodit* == 4 (MgO, SiO²) + 3 Aq.

[KÜHN gibt (*Ann. Pharm.* 59, 363) die Analyse einer anderthalbfachgewässerten kieselsauren Magnesia unter dem Namen *Kerolith*.

Kerolith.			KÜHN.
2 MgO	40	31,50	31,26
2 SiO ²	62	47,46	46,96
3 HO	27	21,04	21,22
2 (MgO, SiO ²) + 3 Aq	129	100,00	99,44

Neolith. 3 RO, 2 SiO³ oder 3 (RO, SiO²). Von SCHREIER (*Pogg.* 71, 285) als ein Talk beschrieben, in dem ein Theil der Kieselerde durch Thonerde vertreten wird. — Wurde in einer Eisengrube bei Arendal in Norwegen gefunden und kommt entweder in kleinen Krystallschuppen und in zu Büscheln vereinigten Fasern vor, oder als amorpher Ueberzug der Oberfläche des Gesteins von der Dicke weniger Linien bis zu einem Zoll. Die krystallische Varietät hat ungefähr die Härte des Talks, die amorphe aber ist weicher. Er fühlt sich fettig an und lässt sich wie Seife schneiden. Die Farbe ist bräunlich oder schwärzlich grün und geht fast ins Schwarze über; der Glanz ist fett- oder seidenartig, das spec. Gewicht im vollkommen trocknen Zustande ist 2,77. Bei 100° verliert er eine bedeutende Menge hygroskopisches Wasser — besonders die amorphe Varietät — und nimmt eine hellere Farbe an, die zuweilen in Weiß verläuft. Wird das getrocknete Mineral unter Wasser getaucht, so gibt es viele Luftblasen aus und nimmt das Wasser mit so großer Begierde wieder auf, dass es bald nach dem Eintauchen in Stücke zerfällt. Folgendes ist die Zusammensetzung zweier Proben nach SCHREIER.

	<i>Neolith.</i>	
	(1)	(2)
CaO	0,28	0,00
MgO	31,24	24,73
FeO	3,79	7,92
MnO	0,89	2,64
Al ² O ³	7,33	10,27
SiO ³	52,28	47,35
HO	4,04	6,28
	99,85	99,19

Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich zu dem der übrigen Bestandtheile folgendermaßen:

	SiO ³	Al ² O ³	RO	HO
1.	8	1	4	1
2.	5	1	2½	1½

RO bedeutet die Summe des Sauerstoffs in Bittererde-, Eisen- und Mangan-Oxydul und Kalkerde. Hiernach ist es klar, dass die beiden Analysen nach der gewöhnlichen Berechnungsweise nicht unter dieselbe Formel gebracht werden können; wenn aber, nach der Ansicht des polymeren Isomorphismus, die Thonerde als negatives Element zur Kieselsäure und das Wasser als positiv zu der Bittererde u. s. w. gerechnet wird, in dem Verhältniss von $3\text{Al}^2\text{O}^3 = 2\text{SiO}^3 = (3\text{SiO}^2)$ und $3\text{HO} = 1\text{MgO}$, so erhält man folgendes Resultat:

	SiO ³	RO
1.	29,43	14,75
2.	27,78	14,05

oder beinahe 2 : 1, woraus sich die Formel: $3\text{RO}, 2\text{SiO}^3$ (oder RO, SiO^2) ableiten lässt. W.]

e. *Fünfpiertel kieselsaure Bittererde.* — Talk: Rhombische und 6seitige Tafeln, u¹ : u ungefähr = 120°, leicht nach der Basis spaltbar; spec. Gew. 2,65 bis 2,74; weicher als Gyps; fett anzufühlen; auf den Spaltungsflächen perlglänzend; durchscheinend. Blättert sich vor dem Löthrohr auf, und wird hart, ohne zu schmelzen; gibt mit Phosphorsalz ein trübes Glas nebst Kieselskelett; gibt mit wenig [380] kohlensaurem Natron eine halbgeschmolzene Schlacke, mit mehr ein klares Glas; färbt sich mit Kobaltlösung blass fleischroth. Wird weder vor noch nach dem Glühen durch Salzsäure oder Vitriolöl merklich angegriffen.

Talk.			v. KOBELL.		KLAPROTH. WACKENRODER.	
			a	b	c	d
4 MgO	80	34,05	32,4	31,92	30,50	33,03
5 SiO ²	155	65,96	62,8	62,80	62,00	61,97
FeO	.	.	1,6	1,10	Fe ² O ³ 2,50	0,74
Al ² O ³	.	.	1,0	0,60	KO 2,75	
HO	.	.	2,3	1,92	0,50	3,48
	235	100,00	100,1	98,34	98,25	99,22

Lässt sich betrachten als $2(\text{MgO}, \text{SiO}^2) + (2\text{MgO}, 3\text{SiO}^2)$. — a ist Talk vom Greiner; — b von Proussiansk in Sibirien; — c ist blättriger Talk vom Gotthard; das Eisenoxydul von a und b hält etwas Titanoxyd; — d ist ein chinesisches Schnitzwerk, von 2,747 spec. Gew.; von mattem, unebenen, splittartigen Bruche; blassroth, durchscheinend; wird vor dem Löthrohr erst schwarz, dann weiß und hart, und schmilzt wenig an den Kanten; löst sich langsam und klar in Borax; schwer in Phosphorsalz, mit Kieselskelett; in kohlensaurem Natron unter Aufschäumen zu undurchsichtiger Schlacke. Wird durch Salz- oder Schwefel-Säure stark, aber unvollständig angegriffen [hierin also vom Talk verschieden]. WACKENRODER

f. *Vierdrittel-kieselsaure Bittererde.* — *Speckstein.* — Dicht, von unebenem splittigen Bruche, und 2,6 spec. Gewicht; weich, fettig anzufühlen; schwach durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu weißem

Schmelz; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, blassroth. Nicht durch Säuren zersetzbar.

		LYCHNEL.				
Speckstein.		a	b	c	d	
3 MgO	60	32,61	33,42	30,23	27,70	34,30
4 SiO ₂	124	67,39	66,53	66,70	64,53	63,13
KO						
FeO	.	.	Spur	2,41	6,85	2,27
Al ₂ O ₃	.	.				
HO						
	184	100,00	99,95	99,34	99,08	99,70

MgO, SiO₂ + 2MgO, 3SiO₂. — Speckstein a ist aus China, — b vom Mont-Caunegon, — c aus Schottland, — d von Sala.

g. *Anderthalb kieselsaure Bittererde.* — *α. Trocken.* — 2 At. Bittererde geben mit 3 At. Kieselerde im 2stündigen heftigen Essenfeuer einen ähnlichen Schmelz, wie zu gleichen Atomen (II, 358) nur krystallischer, und weniger gut geflossen. SEFSTRÖM.

β. *Gewässert.* — *Meerschäum.* Amorph, poros, von 1,3 bis 1,6 spec. Gewicht und erdigem Bruch; weich, zähe, undurchsichtig. Entwickelt beim Glühen Wasser; schrumpft vor dem Löthrohr zusammen und erhärtet, und schmilzt an den Kanten zu weißem Schmelz; färbt sich, mit Kobaltlösung blassroth. Wird durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung der Kieselerde in schleimigen Flocken. Der durch sehr gelindes Erhitzen vom Hydratwasser befreite Meerschäum erwärmt sich nach DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 17, 157) stark nach kurzem Eintauchen in kaltes Wasser, und zieht auch an der Luft schnell das verlorne [381] Wasser an; aber nicht mehr nach starkem Glühen. — *Künstlichen Meerschäum* erhält man nach demselben durch Fällen einer sehr verdünnten Bittersalzlösung durch anderthalb-kieselsaures Kali, und anhaltendes Auswaschen und Trocknen des kleisterartigen Niederschlags an der Luft als eine leichte, fest zusammenhängende, schneldbare Masse.

		LYCHNEL.		BERTHIER.		TENNANT.	
Meerschäum.		a	b	c	d	e	
2 MgO	40	26,49	27,80	25	23,8	24,0	23,65
3 SiO ₂	93	61,59	60,87	50	53,8	54,0	50,70
2 HO	18	11,92	11,29	25	20,0	20,0	20,60
Fe ₂ O ₃							FeO 1,70
Al ₂ O ₃		0,09			1,2	1,4	3,55
	151	100,00	100,05	100	98,8	99,4	100,20

2 MgO, 3 SiO₂ + 2 Aq. — a und b ist levantischer Meerschäum, — c von Canabas, — d von Coulomiers, — e ist THOMSON'S Magnesit. Die Analysen b bis e zeigen statt 2, 4 At. Wasser an; auch DÖBEREINER fand 4 At. LYCHNEL hatte den Meerschäum vorher durch Trocknen im Vacuum über Vitriolöl vom loser gebundenen Wasser befreit.

B. *Fluor-Silicium-Magnium.* — Die Lösung der Bittererde in Kieselflussssäure liefert beim Abdampfen eine durchsichtige, gelbliche, gummiähnliche, leicht in Wasser lösliche Masse. BERZELIUS.

Mg	12	14,44
Si	15	18,05
3 F	56,1	67,51
MgF ₂ , SiF ₂	83,1	100,00

C. *Kieselsaure Bittererde mit Fluormagnium.* — *Chondrodit.* X-System 2 und 1gliedrig. Fig. 85, ohne l- und f-Flächen. l: Kante zwischen u' und u = 112° 12'; u': u = 147° 48'; a: t = 101° 30'; a: a = 157°; a: u' oder u = 161° 44'; t: u' = 106° 6'; spaltbar nach l, weniger nach m und t. HAUY. Spec. Gew. 3,12 bis 3,19; härter als Feldspath. Entwickelt vor dem

Löthrohr bei starkem Blasen Flusssäure, und schmilzt an den Kanten; gibt mit Phosphorsalz Flusssäure und ein Kiesel skelett; mit Borax, langsam, ein klares Glas, das beim stoffswelsen Blasen undurchsichtig und krystallisch wird; mit wenig kohlen saurem Natron eine schwer schmelzbare graue Schlacke, mit mehr eine aufgeblähte unschmelzbare Masse; röthet sich schwach beim Glühen mit Kobaltlösung, wenn er nicht zu eisenhaltig ist. Entwickelt mit Vitriölöl, unter völliger Zersetzung Fluorsiliciumgas. Löst sich in Salzsäure und gibt Kieselgallerte.

	R A M M E L S B E R G.				THOMSON.	
	<i>Chondroit.</i>		a	b	c	d
8 MgO	160	60,68	56,12	56,61	54,50	54,64
3 SiO ²	93	35,27	33,51	33,10	33,10	36,00
F—O	10,7	4,05	4,30	4,97	6,75	3,75
FeO	.	.	3,57	2,35	5,54	3,97
HO	.	.	.	.	.	1,62
	263,7	100,00	97,50	97,03	99,92	99,98

Also vielleicht: $3(2\text{MgO},\text{SiO}_2) + (\text{MgO},\text{MgF})$. Ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul vertreten. — a ist gelber Chondroit aus Nordamerika, — b gelber von Pargas, — c grauer von Pargas, — d rothgelber von Eden bei Newyork.

[382] D. *Kieselsaurer Bittererde-Kalk*. — a. *Halb*. — a. Manche Hüttenschlacken, von der Krystallform des Olivins, halten auf 2 At. Bittererde und Kalk 1 At. Kieselsäure. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). 1 At. Kalk gibt mit 1 At. Bittererde und 1 At. Kiesel erde im 2stündigen Essenfeuer ein wohlgeflossenes hellblaugrünes Glas von körnigem Bruche. SEFSTRÖM. — Gleiche Theile Kalk, Bittererde und Kiesel erde schmelzen zu einem grünlichen Glase, welches am Stahl Funken gibt. Auch bei mehr Kalk erfolgt Schmelzung, schwieriger bei mehr Kiesel erde, keine bei Ueberschuss von Bittererde. ACHARD.

β. *Batrachit*. — Schmilzt vor dem Löthrohr; gibt mit Phosphorsalz ein Kiesel skelett; wird wenig von Säuren angegriffen. RAMELSBERG (*Pogg.* 51, 446).

	Batrachit.	RAMELSBERG.	
2 CaO	56	35,44	35,45
2 MgO	40	25,32	21,79
FeO	.	.	2,99
2 SiO ²	62	39,24	37,69
HO	.	.	1,27
	158	100,00	99,19

$2\text{CaO},\text{SiO}_2 + 2\text{MgO},\text{SiO}_2$; ein Theil der Bittererde ist durch Eisenoxydul ersetzt.

b. *Einfach kieselsaurer Bittererde-Kalk*. — a. 1 At. Kalk, mit 1 At. Bittererde und 2 At. Kiesel erde oder 1 Atom Kalk mit 2 Atom Bittererde und 6 Atom Kiesel erde zusammengeschmolzen, und sehr langsam abgekühlt, krystallisirt in der Form des Augits. Die erstere Masse gleicht dem gewöhnlichen, die letztere dem finnländischen Augit. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 376). — In den Höhlungen der Schlacke eines mit heißer Luft betriebenen Hohlofen fand NÖGGERATH (*J. pr. Chem.* 20, 501) künstliche Augit-Krystalle. — SEFSTRÖM setzte die 3 Erden nach folgenden Verhältnissen einem 2stündigen heftigen Gebläsefeuer aus und erhielt folgende gut geflossene Massen: $\text{CaO},\text{SiO}_2 + (\text{MgO},\text{SiO}_2)$: Opalartiges Glas, an einigen Stellen krystallisch. — $\text{CaO},\text{SiO}_2 + 2(\text{MgO},\text{SiO}_2)$: Schmelz an einigen Stellen krystallisch. — $2(\text{CaO},\text{SiO}_2) + \text{MgO},\text{SiO}_2$: Opalsirendes Glas von körnigem Bruche.

β. *Augit*. — X-System 2 und 1gliedrig. Fig. 99 nebst t-Fläche, 103, 106 und viele andere Gestalten. $l:t = 106^\circ 6'$; $i:\alpha = 150^\circ$; $u:u' = 87^\circ 42'$; $t:u$ oder $u' = 133^\circ 51'$; $m:u$ oder $u' = 136^\circ 9'$; spalthar nach u und u', weniger nach m und t. HAUY. Spec. Gew. 3,2 bis 3,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath. Schmilzt, je nach seiner Mischung verschieden leicht. Der Diopsid gibt ein farbloses, fast klares Glas, eisenhaltiger Augit ein dunkelgefärbtes. Löst sich leicht in Borax, schwierig in Phosphorsalz, unter Bildung eines Kiesel skeletts. Wird von Salzsäure kaum angegriffen.

WACKENRODER. BONSORFF.

H. ROSE.

			a	b	c	d
CaO	28	25,46	24,74	24,76	23,57	24,94
MgO	20	18,18	18,22	18,55	16,49	18,00
MnO	.	.	0,18	0,32	0,42	2,00
FeO	.	.	2,50	0,99	4,44	1,08
2 SiO ²	62	56,36	54,16	54,83	54,86	54,64
Al ² O ³	.	.	0,20	0,23	0,21	.
	110	100,00	100,00	99,73	99,99	100,66

a ist Diopsid von Fassa, — b von Tammare, — c Salit von Sala, — d Malakolith von Orrljerfvl.

[383] In den folgenden Augiten ist die Bittererde theils ungefähr zur Hälfte, theils fast ganz durch Eisenoxydul vertreten.

H. ROSE.

H. ROSE. BERZELIUS

			a			b	c
2 CaO	56	23,81	23,47	CaO	28	22,37	20,87
MgO	20	8,50	11,49	MgO	.	.	2,98
MnO	.	.	0,61	MnO	.	.	Spur
FeO	35,2	14,97	10,02	FeO	35,2	28,11	26,08
4 SiO ²	124	52,72	54,08	2 SiO ²	62	49,52	49,01
	235,2	100,00	99,67		125,2	100,00	98,94
							96,35

a ist Malakolith aus Dalekarlien, — b Hedenbergit von Tunaberg, — c rothbrauner Malakolith von Dagerö.

Alaunerde-haltende Augite. — Die Alaunerde kommt darin vielleicht in Gestalt einer Granatverbindung, z. B. (3MgO, Al²O³, 3SiO²) vor, die dem Augit beigemengt ist.

a b c d
KUDERNATSCHE.

6 CaO	168	21,60	18,90	22,96	22,29	19,57
6 MgO	120	15,43	16,91	14,43	13,01	13,48
FeO	35,2	4,53	7,26	6,25	7,96	12,04
Al ² O ³	51,4	6,61	6,47	5,37	4,85	4,02
13 SiO ²	403	51,83	50,73	50,90	50,55	50,15
	777,6	100,00	100,27	99,91	98,66	99,26

Also ungefähr: (6CaO, 3MgO, FeO + 10SiO²) + (3MgO, Al²O³, 3SiO²), d. h. 5 At. Augit auf 1 At. Granat. — a ist gemelter Augit von der Rhön, — b vom Vesuv, — c vom Aetna, — d von Fassa. Für letztern, welcher reicher an Eisenoxydul und ärmer an Alaunerde ist, passt die Formel: (9CaO, 5MgO, 4FeO + 18SiO²) + (3MgO, Al²O³, 3SiO²), d. h. 9 At. Augit auf 1 At. Granat.

Auch der *Diallag* oder *Bronzit* hält auf 1 At. Basis, welche Kalk, Bittererde, Manganoxxydul und Eisenoxxydul nach veränderlichem Verhältniss ist, 1 At. Kieselerde; aber meistens zugleich 1 bis 4 Proc. Alaunerde, und $\frac{1}{4}$ bis 4 Proc. Wasser. Diese scheinen zum Theil als gewässerte kieselsaure Alaunerde (Al²O³, 2SiO², 2Aq) beigemengt zu sein, zum Theil als Alaunerdehydrat, wie folgende Zusammenstellungen der Berechnungen mit den Analysen zeigen:

KÖHLER.

KÖHLER.

			a	b	At.	c	d
11 CaO	308	17,02	17,06	19,09	1 28	2,38	1,30
15 MgO	300	16,57	17,55	14,91	18 360	30,63	32,67
4 FeO	140,8	7,78	8,08	8,67	3 105,6	8,98	7,46
MnO	.	.	.	0,38	.	.	0,35
32 SiO ²	992	54,80	53,71	53,20	22 682	58,01	57,19
Al ² O ³	51,4	2,84	2,82	2,47	.	.	0,70
2 H ₂ O	18	0,99	1,04	1,77	.	.	0,63
	1810,2	100,00	100,26	100,49		1175,6	100,30
							100,05

a ist Diallag aus dem Gabbro der Baste; — b aus dem Gabbro von Prato bei Florenz; — c aus dem Basalt vom Stempel bei Marburg; — d von der Seefeldalpe in Tirol. — Die annähernde Formel von a und b ist: $[30(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}) + 30\text{SiO}_2] + (\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{Aq})$; — bei der von c und d sind Alaunerde und Wasser nicht in die Rechnung gezogen. — Der Diallag aus dem Euphotid von Corsica scheint nach BOULANGERS Analyse zu sein: $[5(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}, \text{FeO}), 5\text{SiO}_2] + (\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{Aq})$, d. h. Gemisch von 5 At. Augit und 1 At. eines 2fach gewässerten Spinells.

Der *Hypersthen* oder *Paulit* hat ebenfalls eine der des Augits entsprechende Zusammensetzung.

Ein dem Bronzit nahe verwandtes vanadhaltiges Mineral ist von SCHAFFHÄUTL untersucht und Vanad-Bronzit benannt worden. Es wurde bei BRACCO in der Steatitformation an der Küste von Genua aufgefunden und bildet ziemlich breite Blätter mit einem sehr vollkommenen und einem weniger deutlichen Blätterdurchgang. Die Spaltungsflächen sind etwas gekrümmt und perlglänzend. In dünnen Blättchen etwas durchsichtig; grünlich grau. Etwas weniger hart als Feldspath. Mit verdünnter Salzsäure behandelt wird er hellapfelgrün. Spec. Gew. = 3,255. Vor dem Löthrohr scheiden sich dünne Blätter der Länge nach in Fasern und schmelzen in der äußern Flamme an den Ecken; in der innern Flamme schmilzt er unter starkem Leuchten zu einer braunen Perle. Mit Borax auf Platindraht schmilzt er zu einem Glase, das in der Hitze gelb ist, und wenn es ziemlich gesättigt ist, beim Erkalten gelb bleibt; in der innern Flamme entsteht ein gelbes Glas, das beim Erkalten blaugrün wird und in der äußern Flamme wieder gelb wird. In Phosphorsalz scheidet sich Kieselsäure aus und man erhält ein gelbes Glas, dessen Farbe beim Erkalten verschwindet; ähnlich wirkt die innere Flamme, nur dass die Farbe beim Erkalten zuweilen grünlich wird.

SCHAFFHÄUTL.

	Vanad-Bronzit.	Gewöhnl. Bronzit.
CaO	18,13	18,28
MgO	14,12	15,69
FeO	3,23	FeO 8,23
VnO	3,65	
NaO ³	3,75	
SiO ³	49,50	51,34
Al ² O	5,55	4,39
HO	1,77	2,11
	99,70	100,04

SCHAFFHÄUTL gibt für den Vanad-Bronzit keine Formel, wenn man aber SiO^2 statt SiO^3 annimmt, so wird sie der des gewöhnlichen Bronzits genau gleichen, aber darin ein Theil des Eisenoxyduls durch Vanadoxyd und Natron vertreten sein. (*Ann. Pharm.* 51, 254). W.]

[384] C. Sechsfünftel kieselsaurer Bittererde - Kalk. — Hornblende, Amphibol. X-System 2 u. 1gliedrig. Grundform Fig. 81, nebst andern Gestalten, Vorzüglich mit den Flächen m, t, a, h und f; l: u' oder u = $106^\circ 55'$; l: m (oder Kante zwischen u' und u) = $104^\circ 57'$; a: t = $103^\circ 11'$; h: t = $105^\circ 11'$; u': u = $124^\circ 34'$; u: m = $152^\circ 17'$; u: t = $117^\circ 43'$. Leicht spaltbar nach u und u, schwieriger nach m und t. HAUY. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Verschieden leicht, unter Aufschäumen, schmelzbar (um so schwieriger, je reicher an Bittererde) zu einem farblosen, oder, bei Eisengehalt, gefärbten Glase. Theils nicht von Salz- und Schwefel-Säure angreifbar, theils, bei Eisengehalt, in geringem Grade zersetzbar.

Kann im Allgemeinen betrachtet werden als $3(\text{MO}, \text{SiO}^2) + 2\text{MO}, 3\text{SiO}^2$. Unter MO ist hier ein Gemisch von Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Mangan-oxydul nach wechselnden Verhältnissen verstanden. Hält in der Regel Fluorcalcium, in kleiner, wechselnder Menge, und daher wohl nur beigemengt. Viele Hornblende hält auch Alaunerde, wahrscheinlich als $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}^3$, oder $\text{FeO}, \text{Al}_2\text{O}^3$, oder als beides zugleich, kurz als eine dem Spinell oder Zellanit analoge Verbindung der Hornblende in veränderlichem Verhältnisse beigemischt.

Wenigstens, wenn man die bei der Analyse erhaltene Menge der verschiedenen Stoffe mit ihrem Atomgewicht dividirt, und so die Atomzahl erhält, und von der Atomzahl der stärkeren Basen (CaO, MgO, MnO, FeO) eine der erhaltenen Atomzahl der hypoth. trocknen Flusssäure und der Alaunerde gleiche GröÙe abzieht, so verhält sich die übrig bleibende Atomzahl der stärkeren Basen zu der der Kieselerde meistens = 5 : 6.

a. *Tremolit, Grammatit.* Spec. Gew. 2,93; schmilzt schwer, unter Aufwallen zu farblosem Glase.

ß. *Strahlstein.* Spec. Gew. 3,03. Durch Chrom und Eisen grün gefärbt.

	At.	BONSDORFF.				BONSDORFF.		
		<i>Tremolit.</i>		a b		At. <i>Strahlstein.</i>		c
CaO	6	168	13,74	12,73	14,11	5,5	14,02	14,25
MgO	15	300	24,53	24,31	25,00	11,5	20,94	21,10
FeO	.	.	.	1,00	0,50	1,5	4,81	3,95
MnO	.	.	.	0,47	.	.	.	0,31
SiO ²	24	744	60,85	60,10	59,75	21	59,26	59,75
F—O	1	10,7	0,88	0,83	0,94	.	0,97	0,76
Al ² O ³	.	.	.	0,42	Spur	.	.	.
HO	.	.	.	0,15	0,10	.	.	.
		1222,7	100,00	100,01	100,40		100,00	100,12

a ist Tremolit von Fahlun, b von Guilsjö, c ist Strahlstein von Taberg. Die Berechnung für den Tremolit a gibt 6 + 15 = 21 At. Basis; zieht man hiervon 1 At. für die hypoth. trockne Flusssäure ab, so bleiben 20 At. Basis auf 24 At. Kieselsäure = 5 : 6. Beim Strahlstein betragen die Atome Basis 5,5 + 11,5 + 1,5 = 18,5, und nach Abzug von 1 At. für die Flusssäure = 17,5, die mit 21 At. Kieselsäure verbunden sind; 17,5 : 21 = 5 : 6.

γ. *Anthophyllit.* Von 3,12 spec. Gew., sehr schwer zu schwarzgrauem Glase schmelzbar, nicht durch Säuren zersetzbar.

	At.	<i>Anthophyllit.</i>		L. GMELIN. VOPELIUS. THOMSON.		
				Fahlun.	Kongsberg.	Perth.
CaO	1	28	1,73	2		3,55
MgO	18	360	22,28	23	24,35	29,30
MnO	1	35,6	2,20	4	2,38	
FeO	6	211,2	13,07	13	13,94	2,10
SiO ²	30	930	57,54	56	56,74	57,60
Al ² O ³	1	51,4	3,18	3		3,20
HO	.	.	.	.	1,67	3,55
		1616,2	100,00	101	99,08	99,30

[385] Zieht man von den 26 At. Basis 1 At. für die Alaunerde ab, so bleiben 25 At. Basis auf 30 At. Kieselsäure = 5 : 6; doch geben die Analysen für diese Berechnung etwas zu wenig Kieselsäure.

δ. *Gemeine Hornblende.* Von 3,0 bis 3,4 spec. Gew. Dunkelgrün, leicht, unter Aufwallen, zu dunklem Glas schmelzbar. Durch größern Gehalt an Eisenoxydul und einer Alaunerde haltenden Verbindung ausgezeichnet. Zu betrachten als 5 (CaO;MgO;FeO;MnO),6SiO² + xCaF + xMgO,Al²O³ oder FeO,Al²O³. Zu Gunsten dieser Formel sprechen folgende Berechnungen solcher Analysen, bei welchen auch das Fluor berücksichtigt wurde.

	At.	BONSDORFF.				BONSDORFF.		
		<i>Tremolit.</i>		a b		At. <i>Gem. Hornblende.</i>		b
CaO	5	140	12,72	12,73	3,2	89,6	13,19	13,83
MgO	12	240	21,80	21,86	6,4	128	18,84	18,79
FeO	1	35,2	3,19	2,28	1,5	52,8	7,77	7,32
MnO	.	.	.	0,57	.	.	.	0,22
SiO ²	16,8	520,8	47,31	47,21	10,2	316,2	46,53	45,69
Al ² O ³	3	154,2	14,01	13,94	1,6	82,2	12,10	12,18
F—O	1	10,7	0,97	0,90	1	10,7	1,57	1,50
HO	.	.	.	0,44	.	.	.	.
		1100,9	100,00	99,93		679,5	100,00	99,53

	BONSDORFF.					KUDERNATSCH.		
	At.	Gem. Hornblende.	c	At.	Uralit.	d		
CaO	9	252	9,82	10,16	5	140	12,70	12,47
MgO	16,5	330	12,85	13,61	7	140	12,70	12,90
FeO	14	492,8	19,19	18,75	5	176	15,96	16,37
MnO	.	.	.	1,15	.	.	.	.
SiO ²	42	1302	50,71	48,83	19,2	595,2	53,98	53,05
Al ² O ³	3,5	180,1	7,01	7,48	1	51,4	4,66	4,56
F—O	1	10,7	0,42	0,41	.	.	.	.
HO	.	.	.	0,50	.	.	.	.
		2567,6	100,00	100,89		1102,6	100,00	99,35

HISINGER.

	At.	Gem. Hornblende.	e
CaO	2	56	14,41
MgO	3	60	15,44
FeO	1	35,2	9,05
MnO	.	.	1,50
SiO ²	6	186	47,86
Al ² O ³	1	51,4	13,24
HO	.	.	0,24
		388,6	100,00

a ist sog. Grammatit von Aker; — b Hornblende von Pargas; — c Hornblende von Nordmark; — d Uralit vom Baltymsee; — e Hornblende von Lindbo. — Bei a beträgt die Atomzahl der stärkern Basen $5 + 12 + 1 = 18$; die von Alaunerde und Flusssäure $3 + 1 = 4$; treten hieran 4 At. Basis, so bleiben $18 - 4 = 14$; die 14 At. Basis verhalten sich zu 16,2 At. Kieselsäure $= 5 : 6$. Eben so bei den übrigen Berechnungen.

Gemeiner Asbest, Amianth, Holzasbest, Bergkork, Byssolith u. s. w. sind Tremollit, Strahlstein, Anthophyllit oder gemeine Hornblende in sehr zartfaseriger Gestalt.

[386]

	BONSDORFF.			Hess.	HEINTZE.
	At.	Asbest.	a	b	c
CaO	8,5	238	15,34	15,55	0,04
MgO	16	320	20,63	22,10	31,38
FeO	1,5	52,8	3,40	3,08	9,22
MnO	.	.	.	0,21	Spur
SiO ²	30	930	59,94	58,20	58,48
Al ² O ³	.	.	.	0,14	0,88
F—O	1	10,7	0,69	0,66	.
HO	.	.	.	0,14	1,31
		1551,5	100,00	100,08	100,00

a ist Asbest aus der Tarentalsee; — b Asbest von Koruk, sehr schwer schmelzbar; — c Asbest von Tschussowaja am Ural. a gleicht in der Zusammensetzung dem Tremollit, b und c dem Anthophyllit; b und c sind ungefähr: $5\text{FeO}, 30\text{MgO}, 42\text{SiO}_2$; doch geben die Analysen hierfür etwas zu wenig Kieselerde.

G. Rose (Pogg. 22, 321) nimmt an, dass Augit und Hornblende zu derselben Gattung gehören, und zwar aus folgenden Gründen: Die Winkel beider Mineralien lassen sich auf einander reduciren; es gibt Krystalle von der Form des Augits und mit den Spaltungsflächen der Hornblende; wenn Krystalle von Augit und Hornblende zusammengewachsen sind, so sind ihre Axen parallel; das spec. Gew. und die Zusammensetzung beider Mineralien ist ähnlich; bei rascherem Abkühlen der geschmolzenen Masse scheint sie als Augit, bei langsamem als Hornblende zu krystallisiren; wo daher beide zusammen vorkommen, so umgibt die Hornblende die zuerst erzeugten Augitkrystalle; daher findet sich Hornblende neben Quarz, Feldspath, Albit und andern Mineralien, welche sich bei langsamem Erkalten geschmolzener Massen bilden, Augit mit Olivin, der bei schnellem Erkalten anschießt; daher liefern Schlacken, weil sie zu rasch abkühlen, bloß Augitkrystalle; eben so lassen sich nach MITSCHERLICH und BERTHIER

durch Zusammenschmelzen von Kalk, Bittererde und Kieselerde blofs weisse Augitkrystalle, aber keine Hornblendekrystalle erhalten und selbst Tremolit von Mitscherlich u. Brathier im Kohlentiegel, oder Strahlstein von G. Rose im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, erstarrt zu einer aus deutlichen Augitkrystallen bestehenden Masse. G. Rose. — Immer bleibt es auffallend, dass die Hornblende reicher an Kieselerde ist, als der Augit.

d. *Anderthalb kieselsaurer Bittererde-Kalk.* — 1 At. Kalk, 1 Bittererde und 3 Kieselerde liefern im Essenfeuer einen leicht schmelzbaren perlfarbigen Schmelz. SEFSTRÖM.

Silicium und Cerium.

Halb kieselsaures Ceroxydul. — *Cerit.* — Derb, von 4,8 bis 4,93 spec. Gew. und splittigem Bruche; härter als Apatit; pfirsichblüthroth ins Bräunliche; wenig an den Kanten durchscheinend. Gibt beim Erhitzen Wasser; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; löst sich in Borax in der innern Flamme langsam zu dunkelgelbem Glase, sich beim Erkalten entfärbend, durch stoffweisses Blasen schmelzweifs werdend; verhält sich eben so gegen Phosphorsalz, nur dass hier ein Kieselskelett entsteht; gibt mit kohlensaurem Natron eine dunkelgelbe Schlacke. Löst sich als Pulver leicht in Salzsäure (nach dem Glühen noch leichter), unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde.

[357]		<i>Cerit.</i>	HISINGER. VAUQUELIN.		
2 CeO		108	68,78	68,59	67
SiO ²		31	19,75	18,00	17
2 HO		18	11,47	9,60	12
CaO	.	.	.	2,00	2
Fe ² O ³	.	.	.	1,25	2
2 CeO, SiO ² + 2 Aq		157	100,00	99,44	100

Dem Ceroxydul ist Lanthanerde und Didymoxyd beigemischt, MOSANDER; auch hält der Cerit Spuren von Yttererde und Kobalt. BRAZELIUS.

Silicium und Yttrium.

A. *Kieselsaure Yttererde.* — *Gadolinit* oder *Ytterit.* — Amorph, von 4,0 bis 4,35 spec. Gew. Härter als Feldspath. Schwarz ins Grünliche oder Bräunliche; an den Kanten durchscheinend, von graugrünem Pulver.

a. *Drittel.* — 3 YO, SiO². — *Splittiger Gadolinit.* — Von splittigem Bruche. Zeigt beim Erhitzen selten schwaches Erglimmen; der meiste entwickelt ein wenig Wasser, und schwillt zu einer weissen blumenkohlformigen Masse an. Löst sich leicht in Borax, sehr schwer und unvollkommen in Phosphorsalz zu, durch Eisenoxydul grün gefärbten Gläsern. Gibt mit wenig kohlensaurem Natron eine geschmolzene Kugel, mit mehr eine rothbraune, halb geschmolzene Schlacke. Der Gadolinit von Kararfvet gibt beim Erhitzen wenig Wasser, wird, ohne anzuschwellen, weifs, und schmilzt zu einem grauen oder röthlichen, trüben Glase; er löst sich leicht in Borax zu einem, wenig durch Eisen gefärbten, Glase, welches, wenn es mit Gadolinit gesättigt ist, trüb erscheint, und beim Erkalten zu einer grauen Masse krystallisirt. Löst sich in Phosphorsalz unter Abscheidung eines Kieselskeletts zu einem fast farblosen, beim Erkalten opalisirenden Glase; schmilzt schwierig mit kohlensaurem Natron zu graurother Schlacke. BRAZELIUS. — Der splittige Gadolinit löst sich in Salzsäure unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde, aber nicht mehr nach dem Glühen.

	SCHREBER.				BERZELIUS.			
	At.	Splittriger Gadolinit.			a	b	c	d
CaO	.	.	.	.	0,23	.	.	3,15
CeO	.	.	.	.	.	16,69	16,90	Ce ² O ³ 3,40
LaO	2	88	5,99	6,33	.	.	.	Mn ² O ³ 1,30
Y ₂ O	17	680	46,31	44,96	45,00	45,93	.	47,30
GO	12	152,4	10,38	10,18	.	.	.	2,00
FeO	5	176	11,99	12,13	10,26	11,34	Fe ² O ³	8,00
SiO ²	12	372	25,33	25,59	25,80	24,16	.	29,18
HO	.	.	.	.	0,60	0,60	.	5,20
		1468,4	100,00	99,42	98,35	98,93	.	99,53

a Ist Gadolinit von Hitterön; — b von Finbo; — c von Broddbo; — d von Kararfvet. — Die Berechnung bezieht sich auf die Analyse a; bei den übrigen Analysen wurde die damals noch unbekannte Lanthanerde nicht berücksichtigt. In allen Gadoliniten ist ein Theil der Yttererde durch mehrere andere Basen ersetzt.

b. *Halb kieselsaure Yttererde. — Glasiger Gadolinit.* — Von muschligen Bruche. Zeigt beim allmählichen Erhitzen lebhaftes Erglimmen (I, 101—102) unter graugrüner Färbung, geringer Zunahme des spec. Gewichts und einigem Aufschwellen; wird vor dem Löthrohr an den Kanten schwarz, ohne zu schmelzen. Verhält sich gegen Borax, Phosphorsalz, kohlen-saures Natron und Salzsäure wie a.

[388]

At.	Muschliger Gadolinit.			BERLIN, von Ytterby.	
				a	b
KO	.	.	.	0,19	0,21
NaO	.	.	.	0,18	0,20
CaO	.	.	.	1,30	0,50
MgO	.	.	.	0,54	0,11
CeO	3	162	8,55	7,90	6,08
Y ₂ O	24	960	50,65	50,00	45,53
FeO	7	246,4	13,00	14,44	20,28
SiO ²	17	527	27,80	25,62	25,26
Al ² O ³	.	.	.	0,48	0,28
		1895,4	100,00	100,65	98,45

B. *Fluor-Silicium-Yttrium.* — Nicht in reinem Wasser löslich, aber in Salzsäure haltendem; sich bei dessen Verdunsten wieder ausscheidend.

Silicium und Glycium.

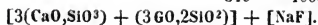
A. *Kieselsaure Süßerde. — Phenakit.* — Grundform: stumpfes Rhomboeder, Fig. 141; gewöhnliche Form: Fig. 145, nebst Abstumpfungsflächen der Seitenkanten und Seitenecken; $r^3 : r^3 = 115^\circ 25'$ ($116^\circ 40'$ BEIRICH); $r' : r^3$ oder $r^3 = 65^\circ 35'$; $r : \rho = 147^\circ 42\frac{1}{2}'$. Spaltbar nach den Abstumpfungsflächen der Seitenkanten (nach den Flächen der 6seitigen Säule). Härter als Quarz, welcher als Topas; vom Bruch des Quarzes; spec. Gew. 2,969 (3,0 BEIRICH). Wasserhell, glasglänzend; öfters gelblich. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; löst sich in Borax zu einem klaren Glase, welches, wenn es gesättigt ist, beim stoffweisen Blasen Flocken ausscheidet; löst sich sehr träge in Phosphorsalz, ein Kiesel-skelett lassend, zu einer Kugel, welche, gesättigt, beim Erkalten schmelz-artig wird; gibt mit kohlen-saurem Natron bei keinem Verhältnisse ein klares Glas, sondern ein weißes Email; färbt sich, mit Kobaltlösung geglüht, schmutz-ig blaugrau. NORDENSKIÖLD (Pogg. 31, 67).

	PHENAKIT.		HARTWALL.	BEIRICH.
			Perm.	Framont.
2 GO	25,4	45,03	44,47	45,54
SiO ²	31	54,97	55,14	54,37
Blütherde und Eisenoxyd	.	.	Spur	0,09
2 GO, SiO ²	56,4	100,00	99,61	100,00

B. Fluor-Silicium-Glycium. — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen einen wasserhellen Syrup, der zuletzt undurchsichtig und weiß wird; war das Salz in überschüssiger Säure gelöst, so bleibt es nach deren Verjagung in harten, weissen, porcellanartigen Stücken zurück. Es schmeckt herb und nicht süß. Bis zur Zersetzung erhitzt, bläht es sich ein wenig auf. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. Kieselsaurer Süßerde-Kalk. — Der *Leukophan* ist eine Verbindung dieses Doppelsalzes mit Fluornatrium. Spaltbar nach den Flächen einer rhombischen Säule; spec. Gew. 2,974; blassgrün oder gelb, glasglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer klaren violetten Perle, die durch stoffweises Blasen getrübt wird; löst sich leicht und reichlich in Borax zu amethystrothem Glas; in Phosphorsalz unter [359] Entwicklung von Fluorsiliciumgas und unter Zurücklassung eines Kieseiskeletts; gibt mit kohlensaurem Natron eine trübe Kugel, die sich nicht in die Kohle zieht. ERDMANN (*Jahresbericht* 21, 2, 168).

	At.	<i>Leukophan.</i>	ERDMANN.
CaO	3	84	26,34
MuO	.	.	1,01
GO	3	38,1	11,94
SiO ²	5	155	48,59
K	.	.	0,26
Na	1	23,2	7,27
F	1	18,7	5,86
		319	100,00
			99,36



Silicium und Aluminium.

A. Kieselsaure Alaunerde. — a. Halb-kieselsaure Alaunerde.

— *Gewässert.* — *a. Kollyrit.* — Sehr weich; erdig; fett anzufühlen; hängt stark an der Zunge. Wird im Wasser durchscheinend und zerfällt; löst sich in Säuren; die Lösung gibt beim Abdampfen eine Gallerte. — *β. Opalin-Allophan.* — Von 1,985 bis 2,015 spec. Gew. und muschligem Bruche; glasglänzend, grünweiss. Entwickelt beim Erhitzen das Wasser unter schwachem Verknistern; bläht sich vor dem Löthrohr etwas auf, ohne zu schmelzen; gibt mit Phosphorsalz eine klare Perle. Löst sich in warmer verdünnter Salzsäure unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde. SCHRÖTTER.

KLAPROTH, BERTHIER, SCHRÖTTER.

	<i>Kollyrit.</i>	a	b	c
2 Al ² O ³	102,8	45,94	45	44,5
SiO ²	31	13,85	14	15,0
10 H ₂ O	90	40,21	42	40,5
CaO 1,16, CuO 0,25, Fe ² O ³ 2,50, SO ³ 0,63, Summa:				4,84
2 Al ² O ³ , SiO ² + 10Aq	100,00	100	100,0	98,94

a ist Kollyrit von Schemnitz; — b von Esquerra; — c ist Opalin-Allophan aus Steltermark.

b. Zweidrittel-kieselsaure Alaunerde. — Hierher gehört wahrscheinlich der *Staurolith*, nur dass in ihm ungefähr $\frac{1}{3}$ der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist. X-System 2 u. 2gliedrig. Fig. 61, 68, ohne l-Fläche, und Fig. 70; p : u = 93°; u' : u = 129° 30'; u : t = 115° 15'; u : y = 137° 37'; p : y = 125° 16'. Spaltbar nach p, u und t. HAUY. Krystalle häufig unter Winkeln von 90 oder 120° zu einem Kreuz durcheinander gewachsen. Spec. Gew. 3,5 bis 3,8. Härter als Quarz. Durchscheinend; dunkelroth oder braun. Vor dem Röthrohr nur in feinem Pulver an den Kanten zu schwarzer Schlacke schmelzbar; löst sich langsam in Borax zu klarem dunkelgrünen Glase; löst sich als Pulver schwierig, aber meistens vollständig in Phosphorsalz zu einem in der

Gmelin, Chemie. B. II. 5. A.

Hitze klaren grüngelben, nach dem Erkalten trüben farblosen Glase; liefert mit kohlen-saurem Natron unter Aufbrausen eine gelbe Schlacke. BRÄZZELIUS. Salz-säure wirkt nicht ein, Schwefelsäure zersetzt den geglühten und ungeglühten Staurolith theilweise. V. KOBELL.

	At.	Staurolith.		KLAPROTH.		VAUQUEL. DESCOTILS	
				a	b	c	d
Fe ² O ³	1	35,2	17,6	18,50	18,25	13,00	9,5
Mn ³ O ³				0,25	0,50	1,00	
Al ² O ³	2	102,8	51,4	52,25	41,00	44,00	40,0
SiO ²	2	62	31,0	27,00	37,50	33,00	48,0
MgO					0,50	CaO	3,84
2Al ² O ³ , Fe ² O ³ + 2SiO ²	1	200	100,0	98,00	97,75	94,84	97,5

[390] a ist rothbrauner; — b ist schwarzbrauner Staurolith vom Gotthard; — c und d ist aus der Bretagne. Bei den so abweichenden Ergebnissen der Analyse ist die vorstehende Berechnung blofs als eine vermuthungsweise zu betrachten.

c. *Einfach-kieselsaure Alaunerde*. — α. *Trocken*. — Al²O³, SiO². Hierher scheinen folgende Mineralien zu gehören: 1. *Andalusit* und *Chiastolith*. — Gerade rhombische Säule mit Winkeln von 91° 35' und 88° 27'; spaltbar nach u, m und t. Spec. Gew. des Andalusits 3,0 bis 3,2, des Chiastoliths 2,94 bis 3,09. — Härter als Quarz (der Chiastolith weicher als Feldspath). Unschmelzbar. Löst sich schwierig in Borax zu einem klaren Glase; noch schwieriger und unvollkommener in Phosphorsalz. Sein Pulver, mit Kalilösung geglüht, bläuet sich. Unauflöslich in Säuren.

	At.	Andalusit.		BUCHOLZ.		BUNSEN.	
				a	b	Chiastolith, c	
Al ² O ³	1	51,4	62,38	60,5	58,62	58,56	
SiO ²	1	31	37,62	36,5	40,17	39,09	
Fe ² O ³				4,0			
Mn ³ O ³					0,51	0,53	
CaO					0,28	0,21	
HO						0,99	
	1	82,4	100,00	101,0	99,58	99,38	

a ist Andalusit von Herzogau; — b von Lilsens; — c ist Chiastolith von Lancaster. Die Berechnung gibt mehr Alaunerde an, als die Analysen; aber bei diesen zeigen sich Kalk, Eisenoxyd und Manganoxyd, durch welche ein Theil der Kieselerde gebunden ist.

2. *Cyanit*. — X-System 1 u. 1 gliederig. Fig. 121 nebst den Flächen w, n und andern. y : u = 108° 55'; y : v = 94° 38'; u : v = 106° 6'. Spaltbar nach v, weniger nach u, noch weniger nach y. HAUY. Spec. Gew. 3,54 bis 3,67. Auf den v-Flächen härter, auf den u-Flächen weicher als Feldspath. Durchsichtig, auf den v-Flächen perlglänzend; meistens blau. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, entfärbt sich jedoch; löst sich schwierig, aber vollkommen, in Borax zu wasserhellem Glase; löst sich in Phosphorsalz bis auf ein blasiges durchscheinendes Kiesel skelett; schmilzt mit wenig kohlen-saurem Natron unvollkommen zu einer abgerundeten, blasigen, durchscheinenden Masse, welche bei Einwirkung der äußern Flamme meistens rosenroth erscheint; färbt sich bei heftigem Glühen mit Kobaltlösung dunkelblau. BRÄZZELIUS. Säuren ohne Wirkung.

Cyanit.	At.	ROSALES.		ARFVEDSON.		BEUDANT. VIK.		CHENE-	CON-
				a	b	c	d	e	f
Al ² O ³	1	51,4	62,38	63,11	64,89	63,8	67,8	58,00	58,94
SiO ²	1	31	37,62	36,67	34,33	36,4	31,6	38,00	36,75
KO							0,2		
CaO							0,2		
Fe ² O ³			1,19					0,75	0,99
	1	82,4	100,00	100,97	99,22	100,2	99,8	96,75	96,68

a und b ist Cyanit vom St. Gotthard; — c vom Røraas; — d vom Zillerthal; — e ist *Fibrolith* aus dem Orient; — f *Sillimanit*.

Das *Talksteinmark* von Rochlitz ist nach KERSTENS (Schw. 66, 16) Analyse ebenfalls Al_2O_3, SiO_2 .

β. *Gewässerte einfach-kieselsaure Alaunerde*. — Amorphe weiche Massen, die beim Erhitzen Wasser geben, aber nicht schmelzen. —

1. *Miloschin* — Spec. Gew. 2,031; an den Kanten durchscheinend. [391] Zerfällt in Wasser unter Knistern. Löst sich nur theilweise in Salzsäure. KERSTEN.

2. Sogenannter *Kollyrit* von Weissenfels. — Fett anzufühlen, stark an den Lippen hängend, undurchsichtig. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung sämtlicher Kieselerde in gallertartiger Gestalt. KERSTEN.

3. *Allophan*. — Spec. Gew. 1,76 bis 1,89; Bruch flachmuschlig ins Ebene. Klebt an der Zunge. Durchscheinend; hellgrünblau oder gelbweiss. Wird durch Glühen weiss, undurchsichtig und rissig. Löst sich völlig in verdünnten Säuren; in concentrirten unter Bildung einer Kieselgallerte.

		KERSTEN.				GUILLERMIN.		WALCHNER.	
		At.	<i>Miloschin.</i>		At.	<i>Allophan.</i>		a	b
Al_2O_3	1	51,4	46,98	45,01	1	51,4	40,35	42,8	39,68
SiO_2	1	31	28,34	27,50	1	31	24,34	23,3	23,76
HO	3	27	24,68	23,30	5	45	35,31	33,7	35,74
CaO	.	.	.	0,30	.	.	.	.	Spur
MgO	.	.	.	0,20	.	.	.	.	.
Cr_2O_3	.	.	.	3,61	.	.	.	SO_3	0,65
	1	109,4	100,00	69,92	1	127,4	100,00	99,8	99,83
									100,96

			BUNSEN.	GUILLEMIN.	STROMEYER.	BERTIER.
<i>Allophan.</i>			d	e	f	g
Al ² O ³	51,4	35,35	32,18	35,00	32,20	29,2
SiO ²	31	21,32	22,30	22,00	21,92	21,9
7 HO	63	43,33	42,62	42,00	41,30	44,2
Fe ² O ³	.	.	2,90	.	0,27	.
SO ³	.	.	.	0,75	.	Thon 4,7
CaO	0,73;	CaO,SO ³	0,52;	CuO,SO ³	3,06	Summe 4,31
145,4		100,00	100,00	99,75	100,00	100,00

a ist sogenannter Kollyrit von Weissenfels; — b Allophan von Firmit, bei 100° getrocknet; — c Allophan von Gersbach; — d Allophan von Friesdorf; — e lufttrockner Allophan von Firmit; — f Allophan von Gräfenenthal; — g Allophan von Beauvais. — Da der Allophan von Firmit von den 7 At. Wasser, die er, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, enthält, bei 100° 2 At. verliert, die ohne Zweifel blofs hygroscopisch anhängen, so lässt sich vermuthen, dass auch die übrigen Allophane, bei 100° getrocknet, höchstens 5 At. Wasser halten. — Der *Bolus von Sinope* ist nach KLAPROTHS Analyse ungefähr ($Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 + 2 Aq$).

d. *Anderthalb kieselsaure Alaunerde*. — a. *Trocken*. — *Bucholzit* und *Xenolith*, sofern diese nicht faseriger Cyanit sind. Der Xenolith ist faserig, von 3,58 spec. Gew. und der Härte des Quarzes. NORDENSKIÖLD (Pogg. 56, 643).

		BRANDES.		THOMSON.		KOMONEN.	
		At.	a	b	c		
Al_2O_3	2	102,8	52,5	50,0	52,92	52,54	
SiO_2	3	93	47,5	46,0	46,40	47,44	
Fe_2O_3	.	.	2,5	.	.	.	
KO	.	.	1,5	.	.	Spur	
$2 Al_2O_3, 3 SiO_2$	1	195,8	100,0	100,0	99,32	99,98	

a ist Bucholzit von Faltigl; — b von Chester am Delaware; — c Xenolith aus Finnland.

SEFSTRÖM vermochte 2 Atom Alaunerde mit 3 At. Kieselersde im heftigsten Gebläsefeuer nicht zusammenzuschmelzen.

[392] **β. Gewässert.** — 1. Der *Wörthit* von Hess (Pogg. 21, 73) scheint zu sein: $2\text{Al}^{2}\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 + \text{Aq.}$; doch fehlt es an Kieselersde. — 2. *Pholerit*. — Weich, an der Zunge hängend, mit Wasser einen Teig bildend, perlglänzend, weifs, nicht in Salpetersäure löslich. GUILLEMIN.

			GUILLEMIN.
2 Al^{2}O^3	102,8	44,35	43,59
3 SiO^2	93	40,12	40,75
4 HO	36	15,55	15,36
2 $\text{Al}^{2}\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 + 4\text{Aq}$	231,8	100,00	100,00

e. **Zweifach kieselsaure Alaunerde.** — **α. Trocken.** — Der gebrannte reine Thon. — [Findet sich als *Bamlit* in (2 u. 2glichen?) Krystallen oder dünnstänglichen Massen; weifs, durchscheinend, spec. Gew. = 2,984. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. A. ERDMANN.

			Berechnung.	Bamlit.	
				A. ERDMANN.	
CaO	.	.	.	.	1,04
Al^{2}O^3	1	51,4	45,71	.	40,73
Fe^{2}O^3	.	.	.	.	1,04
SiO^2	2	62	54,29	.	56,90
$\text{Al}^{2}\text{O}^3, 2\text{SiO}^2$		113,4	100,00		99,71 L. 7

β. Gewässert. — **Thon.** — Fast aller reine Thon ist $\text{Al}^{2}\text{O}^3, 2\text{SiO}^2 + 2\text{Aq.}$ Aber die Natur liefert ihn meistens gemengt mit kohlen-saurem Kalk, Bittererde und Eisenoxydul, wodurch er die Eigenschaft erhält, mit Säuren zu brausen, mit Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, fein vertheiltem Quarz, Feldspath, Albit, Glimmer, Spodumen, organischen Stoffen u. s. w., wodurch seine Eigenschaften und Brauchbarkeit mannigfach abgeändert werden. Der Gehalt an Kali, Kalk, Eisenoxyd u. s. w. macht ihn zum Schmelzen geneigter. Von den gröberen Beimengungen lässt er sich durch Schlämmen trennen. Der Thon entsteht durch Zersetzung des Feldspaths, Albits und ähnlicher Verbindungen, aus welchen das Wasser kieselsaures Alkali auszieht. — Der reine Thon ist weich, zerreiblich, mehr oder weniger fett anzufühlen, weifs und undurchsichtig, und zeigt beim Anhauchen Thongeruch. Diesen leitet BOUÏS (J. Pharm. 13, 282) in sofern vom Gehalt des Thons an Ammoniak ab, als das Ammoniak als Vehikel für denselben diene. Daher entwickelt der Thon mit wässrigem Kali, durch welches das Ammoniak ausgetrieben wird, einen stärkeren Thongeruch, und nach Verjagung des Ammoniaks keinen mehr. — Der Thon zerfällt in Wasser zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet. Bei raschem Erhitzen zerspringt er heftig, bei langsamem verliert er sein Wasser noch unter der Glühhitze unter Verminderung seines Volums; bis zum Glühen erhitzt, ist er zwar noch poros und lässt Wasser hindurchdringen, zerfällt in ihm aber nicht mehr. — Je stärker die Glühhitze, desto dichter, klingender und härter ist er. Durch die höhere Temperatur erfolgt Verengung der Poren, aber das spec. Gew. des Thons, wenn man ihn gepulvert untersucht, nimmt nur bis zur Dunkelrothglühhitze zu, bei stärkerer wieder ab; Kaolin, der bei 100° getrocknet, 2,47 spec. Gew. zeigt, hat nach dem Trocknen bei 150° 2,53, bei 300° 2,60, nach dunklem Rothglühen 2,70, nach starkem Rothglühen 2,64, nach schwachem Weissglühen 2,50, und nach heftigem Weissglühen 2,48 spec. Gewicht. LAURENT (Ann. Chim. Phys. 66, 96). — Der reine Thon schmilzt nicht im heftigsten Essenfeuer, wird aber darin weich, so dass ein Pfeifenstiel gebogen werden kann. — Der Thon löst sich schwierig in Borax zu einem klaren Glase; in Phosphorsalz, unter Abseidung des Kiesel-skeletts zu einem klaren, beim Erkalten opalisirenden Glase; in kohlen-saurem Natron zu einem, bei Eisengehalt des Thons, grünen Glase; mit Kobaltdlösung geglüht, färbt er sich meistens blau. — Der Thon löst sich nicht in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure; mit Wasser verdünntes Vitriolöl jedoch, mit dem Thon bis zum anfangenden Verdampfen des Vitriolöls gekocht, zieht die Alaunerde nebst etwas Kieselersde aus,

und scheidet die meiste Kiesel-erde in dem löslichen Zustande ab, in welchem sie sich in kochendem kohlensaurem Natron löst. Hierbei bleibt der dem Thon etwa beigemengte Sand von Quarz, Feldspath u. s. w. zurück. FORCHHAMMER. Beim Kochen des Thons mit Kallilauge entsteht kieselsaures Alaunerde-Kali, welches sich um so vollständiger löst, in je grösserm Ueberschusse [393] das Kali angewendet wird. Thon gerade nur so weit erhitzt; dass er sein Wasser verloren hat, ist noch in Schwefelsäure und Kali löslich; nach dem Glühen nicht mehr. 1 Th. Kaolin gibt beim Schmelzen mit 3 Kalihydrat eine teigige, mit 5 bis 10 eine sehr flüssige Masse. Wasser zieht Kali mit um so mehr Alaunerde und Kiesel-erde aus, je mehr das Kali betrug, und lässt kieselsaures Alaunerde-kali. 1 Th. Kaolin, mit 5 Th. trockenem kohlensaurem Natron roth geglüht, schmilzt nicht und theilt dem Wasser fast blofs Natron mit; aber beim Welfsglühen erhält man dasselbe Resultat, wie mit Kalihydrat. BERTHIER.

FORCHHAMMER.

	At.		a	b	c	d	e	f	
Al ² O ³	1	51,4	39,12	37,71	39,60	38,34	39,13	38,24	35,81
SiO ²	2	62	47,19	48,17	46,68	48,71	46,62	47,26	50,99
HO	2	18	13,69	14,12	13,72	12,95	14,25	14,50	13,20
	1	131,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösl.	.	.	.	23,67	3,24	4,10	4,27	2,25	13,75
Unlösl.	.	.	.	47,87	5,39	68,29	4,19	2,48	205,17
			171,54	108,63	172,39	108,46	104,73	318,92	

FORCHHAMMER.

BERTHIER.

BOASE.

	g	h	i	k	l	m	n
Al ² O ³	37,39	40,87	37,88	41,25	40,13	41,14	42,23
SiO ²	49,30	44,42	47,66	46,25	47,52	45,62	43,90
HO	13,31	14,71	14,46	12,50	12,35	13,24	13,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösl.	1,31	2,94	0,82		1,27	1,99	1,61
Unlösl.	93,60	19,61		25,00	4,33	10,80	9,66
	194,91	122,55	100,82	125,00	105,60	112,79	111,27

Die von FORCHHAMMER untersuchten Thonarten wurden vor der Analyse bei 100° getrocknet, hierauf durch Erhitzen mit Schwefelsäure analysirt; BERTHIER, behandelte sie abwechselnd mit kochender Kallilauge und Salzsäure. Der bei diesen Behandlungen ungelöst bleibende Rückstand, meistens aus Sand von Quarz und Feldspath bestehend, ist mit Unlösl. bezeichnet; die dem Thon fremdartigen Stoffe, welche in die Auflösung übergingen, mit Lösl. Zur leichtern Uebersicht ist der reine Thon auf 100 berechnet; so enthalten z. B. bei a 171,54 des untersuchten Thons 100 Th. reinen Thon, und 23,67 lösliche und 47,87 Th. unlösliche fremdartige Stoffe.

a. *Porcellanthon* von Sedlitz. Lösl. ist kohlensaurer Kalk und eine unbestimmte Materie mit Spuren von Kali und Natron; Unlösl. ist Quarzsand.

b. *Porcellanthon* von Schneeberg. Lösl. ist kohlensaurer Kalk mit einer Spur Natron.

c. *Porcellanthon* von Halle. Lösl. ist Kali, kohlensaurer Kalk, Bittererde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

d. *Porcellanthon* von Bornholm. Lösl. ist Kali, kohlensaurer Kalk, Bittererde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

e. Erdiger *Lenzinit* von Kall. Lösl. ist Mangan- und Eisen-Oxyd mit Spuren Kali und kohlensaurem Kalk.

f. *Geschlämmter Thon* von Grofsalmerode. Lösl. ist Kali, Manganoxyd, Eisenoxyd und Spur kohlensaurer Kalk.

g. *Porcellanthon* von Limoges. Lösl. ist Natron, Bittererde und Manganoxyd.

h. Derselbe. Lösl. ist Bittererde; Unlösl. ist ein Kali- und Bittererde-haltender Feldspath.

[394] i. *Weifser Thon* von Siegen. Lösl. ist Bittererde.

k. *Geschlämmter Porcellanthon* von Tarascon. Unlös. ist Quarz und, wie es scheint, Natron-Spodumen.

l. *Geschlämmter Porcellanthon* von Pamiers. Lös. ist Kalk und Bittererde; Unlös. ist Quarz und Natron-Spodumen.

m. und n. Bester *Porcellanthon* von Breage und St. Stephens in Cornwallis. Lös. ist Bittererde; Unlös. ist Quarz und Talk.

vergl. vorzüglich FORCHHAMMER (*Pogg.* 35, 331), BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 62, 225; auch *J. pr. Chem.* 10, 28).

Der *Passauer Porcellanthon* unterscheidet sich von dem übrigen durch 1 At. Wasser mehr.

			FUCHS.	FORCHHAMMER.
Al_2O_3	51,4	36,61	36,63	35,97
2 SiO_2	62	44,16	44,51	46,39
3 HO	27	19,23	18,86	17,64
$Al_2O_3, 2SiO_2 + 3 Aq$	140,4	100,00	100,00	100,00
Kohlensaurer Kalk			0,90	3,02
Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxyd				
Unlösliches			1,02	3,73
			101,92	106,75

Manches *verhärtete Steinmark* hat ungefähr die Zusammensetzung des Thons:

	KLAPROTH. ZELLNER.	
	a	b
Al_2O_3	36,50	36,2
SiO_2	45,25	49,2
HO	14,00	14,0
Fe_2O_3	2,75	0,5
KO	Spur	
	98,50	99,0

a Steinmark von Rochlitz; — b vom Buchberge bei Landshut.

Auch der *Halloyt* oder *Halloysit* scheint seiner Zusammensetzung nach gewöhnlicher Thon zu sein; der lufttrockne hält zwar mehr Wasser, gegen 4 At., aber der in der Darre getrocknete hält nicht viel mehr, als der Thon. Der *Halloyt* erscheint in weissen, weichen, zart anzufühlenden Massen, von muschligem, wachsglänzenden Bruche, an der Zunge klebend, undurchsichtig oder an den Kanten durchscheinend, *nicht in Wasser zerfallend*, aber an Durchsichtigkeit zunehmend. Leicht durch Vitriolöl zersetzbar.

	BERTHIER.			BOUSSINGAULT.			OSWALD.		DUFRÉNOY.	
	a, 1	a, 2	b, 1	b, 2	c, 1	c, 2	d	e	f	
Al_2O_3	35,49	32,4	39,06	34,0	39,4	35	35,00	33,66	32,45	
SiO_2	47,75	43,6	44,94	39,5	44,9	40	40,25	40,66	43,10	
Ho	16,76	23,0	16,00	26,5	15,7	25	24,25	24,83	22,30	
MgO							0,25		1,70	
	100,00	99,0	100,00	100,0	100,0	100	99,75	99,15	99,55	

a *Halloyt* von Housscha bei Bayonne, 1 in der Darre getrocknet, 2 lufttrocken; — b von Angleur von Lüttich, 1 in der Darre getrocknet, 2 lufttrocken. Sowohl a als b werden durch kaltes Vitriolöl völlig zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. — c von Guateque in Neugranada, 1 bei 100° getrocknet, 2 lufttrocken; hält eine Spur Salmiak. — d aus Oberschlesien, hält eine Spur Mangan; — e von La Vouth; — f von Thiviers.

[395] Der *Bol* ist größtentheils gewässerte 2fach kiesel-saure Alaunerde, worin ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist. Er enthält je nach dem Trocknungszustande 2 oder 4 At. Wasser, wie dies wenigstens aus WACKENRODERS Analyse (*Kasn. Arch.* 11, 466) hervorgeht. Weich, von muschligem Bruch, braungelb ins Schwarzbraune, an den Kanten durchscheinend oder undurchsichtig, stark an der Zunge klebend, zerfällt in Wasser unter knisternder

Entwicklung von Luftblasen in kleine Stücke. Leicht zu gelbem oder grünem Email schmelzbar.

f. *Dreifach-kieselsaure Alaunerde*. — 1 At. Alaunerde gibt mit 3 At. Kieselerde im heftigsten Gebläsefeuer eine weisse, harte, zusammengesinterte Masse. *Serpström*. Das Steinmark vom Oemrichsberge ist ungefähr: $\text{Al}^{20}_3,3\text{SiO}^2 + \text{Aq}$; — der *Razoumoffskin*: $\text{Al}^{20}_3,3\text{SiO}^2 + 3\text{Aq}$.

g. *Vierfach-kieselsaure Alaunerde*. — α . *Trocken*. — Hierher gehört vielleicht *Thomsons Nakrit* (hellgrüne, glänzende, biegsame, nicht elastische Schuppen von 2,788 spec. Gew.), — und *Göbels* sogen. *dreifach-kieselsaure Alaunerde*.

	At.			THOMSON.	GÖBEL.
Al^{20}_3	1	51,4	29,3	28,84	27,03
SiO^2	4	124	70,7	64,44	72,97
FeO	.	.	.	4,43	
HO	.	.	.	1,00	
	1	175,4	100,0	98,71	100,00

β . *Gewässert*. — [Nach *RAMMELSBERG* ist der *Pyrophyllit* von Spaa = $\text{Al}^{20}_3,4\text{SiO}^2 + \text{HO}$.

				RAMMELSBERG.
CaO	.	.	.	0,39
MgO	.	.	.	1,49
Al^{20}_3	1	51,4	27,87	25,87
SiO^2	4	124	67,24	66,14
HO	1	9	4,89	5,59
		184,4	100,00	99,48 L.]

Der von *KLAPROTH* untersuchte rothe *Agalmatolith* ist ungefähr: $\text{Al}^{20}_3,4\text{SiO}^2 + \text{Aq}$ (der von *LYCHNELL* untersuchte ist $\text{Al}^{20}_3,5\text{SiO}^2$; noch anderer ist kieselsaure Bittererde und noch anderer kieselsaures Alaunerde-Kali). — *KLAPROTHS Cimolite* und *BERTHIERS Kaolin von Ellnbogen* ist $\text{Al}^{20}_3,4\text{SiO}^2 + 3\text{Aq}$.

h. *Achtfach-kieselsaure Alaunerde*. — Der von *MEISSNER* untersuchte *Malthacit* scheint zu sein: $\text{Al}^{20}_3,8\text{SiO}^2 + 20\text{Aq}$.

Thonwaaren.

Auf der Eigenschaft des Thons, durch Glühen in eine steinharte Masse verwandelt zu werden, welche in Wasser nicht mehr zergeht, beruht seine Anwendung zur Bereitung von Ziegeln, Geschirren u. s. w. Um sein Schwinden beim Trocknen und Brennen zu vermindern, wird er meistens mit viel Quarzsand oder mit dem Pulver von gebranntem Thon versetzt. Je weniger der Thon Kalk, Kali u. s. w. hält, desto stärker kann er gebrannt werden, ohne zu schmelzen und desto festere dichtere Massen liefert er. Da er jedoch immer poros bleibt, so wird er meistens mit einer Glasur versehen, die aus einem leicht schmelzbaren, meistens Bleioxyd haltenden Glase besteht. Für Steingut und Porcellan wird sehr strengflüssiger Thon, außer mit feinem Quarzsand, mit etwas Gyps oder Feldspath versetzt. Der Kalk des erstern und das Kali des letztern bewirkt in heftiger Hitze eine anfangende Schmelzung und Erweichung der Masse, wodurch ihre Porosität größtentheils aufgehoben wird.

B. *Kieselsaure Alaunerde mit Fluorsilicium oder Fluorathium*. — *Topas*. — X-System 2 u. 2gliedrig; $u' : u = 124^\circ 20'$. Leicht spaltbar nach p, weniger nach den a-Flächen des rhombischen Oktaeders. Spec. Gew. 3,4 bis 3,6. Härter als Quarz. Durchsichtig, farblos oder blass gefärbt. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, bedeckt sich jedoch in sehr starker Hitze mit kleinen Blasen; entwickelt dabei Flusssäure [wohl Fluorsilicium]. Löst sich in Borax langsam zu [396] klarem Glase; eben so in Phosphorsalz, unter Bildung eines Kieselskeletts, zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase. Gibt mit wenig kohlensaurem Natron schwierig eine blasige trübe Schlacke; mit mehr schwillt er an und wird unschmelzbar. Färbt sich beim Glühen mit Kobaltlösung schmutziggelblich-blau. Nicht durch Salzsäure zersetzbar. *BERZELIUS*.

BERZELIUS. KLAPROTH.							
	At.	Topas.		a	b	c	d
Al^2O^3	3	154,2	57,41	57,45	58,38	57,74	59
SiO^2	3	93	34,62	34,24	34,01	34,36	35
F—O	2	21,4	7,97	7,75	7,79	7,77	5
Fe^2O^3	.	.	.	.	.	.	Spur
	1	268,6	100,00	99,44	100,18	99,87	99

a und d ist Topas vom Schneckenstein; — b von Brasilien; — c Pyrophyllit von Finbo. Die einfachste Formel ist: $(3\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2) + (\text{SiF}^2) = 2(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + (\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiF}^2)$. Hiernach wäre $\frac{1}{3}$ der Alaunerde, statt an SiO^2 , an SiF^2 gebunden.

[FORCHHAMMER fand folgende Zusammensetzung:

	a	b	c
Al^2O^3	54,88	55,96	55,26
SiO^2	.	35,39	35,66
F—O	9,96	9,97	10,22
	101,32	101,14	

a ist Topas von Brasilien, b von Trumbull bei Connecticut, c Pyrophyllit von Finbo. — RAMMELSBERG ist der Ansicht, dass der Topas eine kieselsaure Alaunerde sei, in welcher Fluor einen Theil des Sauerstoffs ersetze, eine Verbindung von Fluoraluminium mit Fluorsilicium bildend. Seine Formel wäre demnach: $6(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + \text{Al}^2\text{F}^3, \text{SiF}^2$ (Suppl. zum Handwörterb. Heft 4, 236). L.]

Der dem Topas ähnliche Pyknit ist vielleicht $3(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + (\text{SiF}^2) = 2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiF}^2$.

	Pyknit.		BERZELIUS. KLAPROTH. [FORCHHAMMER.		
3 Al^2O^3	154,2	51,47	51,00	49,5	51,25
4 SiO^2	124	41,39	38,43	43,0	39,04
2 F—O	21,4	7,14	8,84	4,0	10,62
Fe^2O^3	.	.	.	1,0	.
HO	.	.	.	1,0	.
	299,6	100,00	98,27	98,5	100,91 L.]

[Aus FORCHHAMMERS Analyse wird die Formel des Pyknit nach RAMMELSBERGS Ansicht $2\text{Al}^2\text{F}^3, 3\text{SiF}^2 + 6(2\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2)$. L.]

C. Verbindungen der kieselsauren Alaunerde mit kieselsaurem Kali, Natron, Lithon, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Ceroxydul, Yttererde, Sulfserde, Manganoxydul und Eisenoxydul.

Die Kieselerde schmilzt im Gebläsefeuer mit Alaunerde und Baryt oder Strontian leicht zu einem grünlichen Porcellan zusammen; mit Alaunerde und Kalk bloß bei Ueberschuss der Kieselerde. KIRWAN. — Gleiche Theile Kalk, Bittererde, Alaunerde und Kieselerde schmelzen zu einem Glase. ACHARD. — 1 Th. Spinellpulver gibt mit 1,2 Th. Kieselerde eine sehr harte, abgerundete graue Masse, nicht am Platintiegel haftend, selbst als feinstes Pulver von keiner Säure angreifbar; außer nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali. APICH (Pogg. 23, 307).

a. 7 bis 10 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

a. Pennin. Spitzes Rhomboeder und kurze 6seitige Säule. Härter als Gyps; in dünnen Blättchen biegsam, nicht elastisch. Bei zurückfallendem Lichte schwarzgrün, bei durchfallendem in der Richtung der Axe smaragdgrün, senkrecht auf die Axe braun. — Gibt beim Erhitzen Wasser; blättert sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt an den Kanten zu gelbweißem Schmelz. Löst sich in Borax und Phosphorsalz zu klarem, durch Eisen gefärbtem Glas, in letzterem neben Kieselskelett. Gibt mit kohlensaurem Natron eine braungebe Schlacke. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselerde, noch leichter in Schwefelsäure. FRÖBEL u. SCHWEIZER (Pogg. 50, 523).

	At.	Pennin.		SCHWEIZER. Monte Rosa.	
MgO	25	500	31,70	33,04	bis 32,34
FeO	5	176	11,16	11,30	„ 11,36
Al ² O ³	3	154,2	9,78	9,32	„ 9,69
SiO ²	18	558	35,38	33,82	„ 33,07
HO	21	189	11,98	11,50	„ 12,58
	1	1577,2	100,00	98,98	bis 99,04

10(MgO;FeO), 1 Al²O³, 6 SiO², 7 Aq = 5[2(MgO;FeO), SiO²] + Al²O³, SiO² + 7 Aq.
[397]

β. Der *englische Seifenstein* ist nach der Analyse von KLAPROTH: 7 MgO, 1 Al²O³, 8 SiO², 10 Aq; nach der von SVANBERG: 10 MgO, 1 Al²O³, 9 SiO², 7 Aq.

b. 6 At. *stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.*

α. *Fornacit.* — Eine krystallisirte Schlacke aus einem mit Torf geheizten Kalkofen erschien in rhombischen Säulen, von 2,85 bis 3,11 spec. Gew., zwischen den Fingern zu zerbröckeln, schwierig, unter Aufschäumen an den Kanten schmelzbar, mit Salzsäure eine Gallerte liefernd, 23,7 Kalk, 11,8 Bittererde, 1,2 Manganoxydul, 4,0 Eisenoxydul, 14,5 Alaunerde und 43,0 Kieselgerde haltend. REINSCH (*J. pr. Chem.* 25, 110). Ungefähr = 6(CaO;MgO;MnO;FeO), 1 Al²O³, 5 SiO².

β. *Steatit von Snarum.* — 6 MgO, 1(Fe²O³; Al²O³), 3 SiO², 6 Aq = 2(3 MgO, SiO²) + Al²O³, SiO² + 6 Aq.

	At.	HOCHSTETTER. GIROWANSKI.			
MgO	36	720	37,16	37,52	37,9
Fe ² O ³	1	78,4	4,05	4,48	3,1
Al ² O ³	5	257	13,27	12,52	13,2
SiO ²	18	258	28,80	32,03	30,2
HO	36	324	16,72	16,19	17,0
		1937,4	100,00	102,74	101,4

γ. *Pyrosklerit.* — 6(MgO;FeO), 1(Cr²O³; Al²O³), 4 SiO², 4 Aq = 3(2 MgO, SiO²) + (Al²O³, SiO²) + 4 Aq. — Zeigt einen mehr und einen weniger deutlichen Blätterdurchgang, die einen rechten Winkel machen; von 2,74 spec. Gew.; von splittigem Bruche; welcher als Flussspath. Grün. — Schmilzt schwierig vor dem Löthrohr zu grauem Glase; gibt mit Borax ein durch Chrom grün gefärbtes Glas, und, mit Kobaltdösung geglüht, eine graue Masse. Wird als sehr feines Pulver durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt, unter Abscheidung nicht gallertartiger Kieselgerde. v. KOBELL.

	At.	Pyrosklerit.		v. KOBELL.	
MgO	79	1580	33,30	31,62	
FeO	5	167	3,71	3,52	
Cr ² O ³	1	80,2	1,69	1,43	
Al ² O ³	13	668,2	14,08	13,50	
SiO ²	56	1736	36,59	37,03	
HO	56	504	10,63	11,00	
		4744,4	100,00	98,10	

δ. *Humboldtillith, ächter Sarkolith.* — X-System 4gliedrig. Fig. 33; p : e = 146° Spec. Gew. 2,91 bis 3,1; von der Härte des Apatits. Halbdurchsichtig. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr unter schwachem Blasenwerfen zu einem blasigen durchscheinenden Glase. Wird, auch nach dem Glühen, durch Salzsäure leicht zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. — Ist nach v. KOBELL'S Analyse annähernd: 2 NaO, 17 CaO, 4 MgO, 1 FeO (Summe 24), — 4 Al²O³, — 24 SiO² = 3(2 CaO, SiO²) + Al²O³, 3 SiO².

ε. *Saponit.* Im frischen Zustande weich, seifenartig, erhärtet beim Trocknen oder zerfällt zu Pulver. Weiße, fett anzufühlen, an der Zunge klebend. Entwickelt beim Erhitzen Wasser; gibt vor dem Löthrohr Zeichen von anfangendem blasigen Schmelzen; löst sich in Borax oder Phosphorsalz zu einem trüben Glase, in letzterem neben Abscheidung eines Kieselgerdes. SVANBERG.

[398]	At.	Saponit.	SVANBERG. Svårdsjö.
CaO			0,7
MgO	6	120	27,69
Fe ² O ³			2,0
Al ² O ³	1	51,4	11,86
SiO ²	7	217	50,07
HO	5	45	10,38
6 MgO, SiO ² + Al ² O ³ , SiO ² + 5 Aq	1	433,4	100,00
			99,9

[ζ . *Loganit.* Unvollkommene säulenförmige Krystalle, nach den Seiten und der Endfläche spaltbar. Spec. Gew. 2,60 bis 2,64. Nelkenbraun. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Enthält 12(MgO; CaO), 2(Fe²O³; Al²O³), 9SiO², 12HO = 2Al²O³, 3SiO² + 6(2MgO, SiO²) + 12Aq. HUNT (*Phil. Mag. J. ser. IV*, 2, 65).

	Loganit.		HUNT.	
			a	b
CaO			0,96	0,93
MgO	12	240	35,50	35,12
Al ² O ³	2	102,8	15,21	13,37
Fe ² O ³			2,00	2,28
SiO ²	9	372	33,29	32,84
HO	12	108	16,00	17,02
		822,8	100,00	101,31
				101,61

Hierher ist auch der Epichlorit zu stellen: 9(MgO; FeO; CaO), 2(Al²O³; Fe²O³), 9SiO², 9HO = 3(3MgO, SiO²) + 2(Al²O³, 3SiO²) + 9Aq. Stänglich abgesondert, spec. Gewicht = 2,76. Dunkellauchgrün, durchscheinend. Vor dem Löthrohr schwer schmelzbar. Löst sich schwierig in Salzsäure. RAMMELSBURG (*Pogg.* 77, 236). L.]

c. 5 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

α . *Ripidolith.* — 5(MgO; FeO), 1Al²O³, 3SiO², 4Aq. Dem Chlorit verwandt. Fig. 132; p: r = 120°; r: r' = 128° 42'; r: r³ = 120°; spaltbar nach p. Spec. Gew. 2,65. Schwarzgrün. Blättert sich vor dem Löthrohr auf, wird weils und schmilzt an den Kanten zu weissem Schmelz; löst sich in Borax unter Aufbrausen zu einem durch Eisen gefärbten Glase; verhält sich gegen Phosphorsalz wie der einaxige Glimmer. Wird durch Einkochen mit Vitriolöl völlig zersetzt. v. KOBELL.

	At.	Ripidolith.		KOBELL. VARRENTRAPP.		BRÜEL.
				Achmatowsk.	Zillerthal.	
MgO	14	280	32,69	34,40	38,97	32,56
MnO				0,53		0,01
FeO	1	35,2	4,11	3,85	4,37	5,97
Al ² O ³	3	154,2	18,01	17,14	16,97	16,97
SiO ²	9	279	32,58	31,14	30,38	31,47
HO	12	108	12,61	12,20	12,63	12,42
		856,4	100,00	99,26	98,32	99,10

Die einfachere Formel: 6MgO, 1Al²O³, 3SiO² + 4Aq = 2(3MgO, SiO²) + Al²O³, SiO² + 4Aq gibt bei der Berechnung etwas zu viel Bittererde.

β . *Chonikrit.* — 10 (CaO; MgO; FeO), 2Al²O³, 7SiO², 6Aq = 5(2MgO, SiO²) + 2(Al²O³, SiO²) + 6Aq. Nicht krystallisiert, dicht, von muschligem Bruche, 2,91 spec. Gew. und fast Kalkspath-Härte. Weils, durchscheinend. Schmilzt ziemlich leicht, unter Blasenwerfen zu grauweissem Glas; gibt mit Kobaltlösung blaues Glas; löst sich langsam in Borax zu einem schwach durch Eisen gefärbten Glase. Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt, unter Ausscheidung nicht gallertartiger Kieselerde. v. KOBELL.

	At.	Chonikrit.		KOBELL.
CaO	11	308	12,85	12,60
MgO	28	560	23,35	22,50
FeO	1	35,2	1,47	1,46
Al ² O ³	8	411,2	17,14	17,12
SiO ²	28	868	36,19	35,69
HO	24	216	9,00	9,00
	1	2398,4	100,00	98,37

d. 4 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

a. Der meiste Chlorit gehört hierher: $4(\text{MgO};\text{FeO}), 1(\text{Al}^2\text{O}_3;\text{Fe}^2\text{O}_3), 2\text{SiO}_2, 3\text{Aq}$
 $= 4\text{MgO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + 3\text{Aq}$. — X-System 6gliedrig; nach p in feine, nicht-
 elastische Blätter, spaltbar; von 2,7 bis 2,85 spec. Gew.; weich; dunkelgrün.
 Vor dem Löthrohr fast unschmelzbar. Durch kochendes Vitriolöl zersetzbar.

[399]

	At.	Chorit.		KOBELL. Zillerthal.	KOBELL. VARRENTAPP. Rauris. St. Gotthard.	
MgO	3	60	25,47	24,89	14,69	17,09
MnO	.	.	.	0,47	0,62	.
FeO	1	35,2	14,94	15,23	26,87	28,79
Al ² O ³	1	51,4	21,81	20,69	18,47	18,50
SiO ²	2	62	26,32	27,32	26,06	25,37
HO	3	27	11,46	12,00	10,45	8,96
Unzersetzter Rückstand	.	.	.	.	2,24	.
		235,6	100,00	100,60	99,40	98,71

In dem Chlorit von Rauris und in dem vom St. Gotthardt beträgt die Kiesel-
 erde etwas mehr, als 2 At. — Der von VARRENTAPP analysirte Chlorit von
 PFITSCH ist $= 3\text{MgO}, 1(\text{Al}^2\text{O}_3;\text{Fe}^2\text{O}_3), 3\text{SiO}_2, 3\text{HO}$.

β. Der meiste *einaxige* oder *Magnesia-Glimmer* gehört hierher *). —
 $4\text{MO}, 1\text{Al}^2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2 = 2(2\text{MO}, \text{SiO}_2) + \text{Al}^2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$. Unter MO ist MgO nebst KO
 und FeO zu verstehen; ein Theil der Alaunerde ist durch Eisenoxyd vertreten;
 häufig kommen kleine Mengen von CaF und Aq vor. — X-System 3gliedrig;
 kurze regelmäßig 6seitige Säulen und stark entschiedene Rhomboeder. Fig. 135
 u. 153; sehr leicht nach p in sehr dünne elastische Blätter spaltbar. Spec. Gew.
 2,78 bis 2,94; Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Dunkelgrün und braun ins
 Schwarze; auf den Spaltungsflächen von metallischem Periglanz; durchschei-
 nend; im polarisirten Lichte laxig. Entwickelt beim Erhitzen wenig Wasser und
 nur bisweilen Flusssäure. Schmilzt verschieden leicht zu trübem Glas. Wird von
 Salzsäure wenig angegriffen, aber durch Schwefelsäure völlig zersetzt.

*) [SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 44, 325) vergleicht die Zusammensetzung
 der verschiedenen Glimmer mit einander, indem er alle Basen zusammen nimmt
 und sie als Al²O³ berechnet und dann mit ihnen die Säure SiO³ verbindet.

Die folgenden Glimmer sind so verglichen:

	Al ² O ³	SiO ³	Formeln.
Talk	33,82	60,56	Al ² O ³ 2 SiO ³
Lithionglimmer	35,49	48,35	2 Al ² O ³ 3 SiO ³
Zweiaxiger Glimmer	39,66	45,03	5 Al ² O ³ 6 SiO ³
Magnesia-Glimmer	43,92	41,91	Al ² O ³ SiO ³
Chlorit	55,30	31,38	5 Al ² O ³ 3 SiO ³
Ripidolith	61,73	26,31	2 Al ² O ³ SiO ³

Hiernach würde die Zusammensetzung der Glimmer zwischen MO, 2SiO³
 und 5MO, 3SiO³ fallen. W.]

KOBELL. H. ROSE.						V. KOBELL.								
At. Einaxiger Glimmer.						Miask.			At.			Karosilik.		
KO	4	198,8	8,44	8,58	5,61	5	236	9,00	8,76					
MgO	19	380	16,14	16,15	15,70	24	480	18,31	18,86					
Mn ² O ³	.	.	.	0,63	.	.	.	.	.					
FeO	9	316,8	13,46	9,36	.	7	246,4	9,40	5,05					
Fe ² O ³	2	156,8	6,67	10,38	19,03	.	.	.	4,50					
Al ² O ³	6	308,4	13,10	12,83	12,67	9	462,6	17,64	16,88					
SiO ²	32	993	42,19	42,12	40,00	36	1116	42,56	41,00					
HO	.	.	.	1,07	.	9	81	3,09	4,30					
F—O	.	.	.	.	2,10	.	.	.	Spur					
TiO ²	.	.	.	.	1,63	.	.	.	.					
		1	2353,8	100,00	100,49	97,37	1	2622	100,00	99,35				

V. KOBELL.						SVANBERG.			
At. Monroe.						At. Sala.			
KO	8	377,6	10,82	10,83	4	188,5	5,61	6,03	
MgO	37	740	21,20	21,54	44	880	26,17	25,97	
CaO	.	.	.	.	.	.	.	0,14	
MnO	.	.	.	.	.	.	.	1,06	
FeO	3	105,6	3,03	.	.	.	.	.	
Fe ² O ³	2	156,8	4,49	7,50	3	235,2	6,99	7,11	
Al ² O ³	10	514	14,73	16,16	9	462,6	13,76	12,86	
SiO ²	48	1488	42,64	40,00	48	1488	44,26	42,46	
HO	12	108	3,09	3,00	12	108	3,21	3,17	
F—O	.	.	.	0,53	.	.	.	0,35	
TiO ²	.	.	.	0,20	.	.	.	.	
		1	3490	100,00	99,76	1	3362,6	100,00	99,15

Künstlicher Glimmer. — Fand sich in einer Schlacke, welche wenig Kalk und Kalk und viel Bittererde hielt. — 6seitige Tafeln, leicht schmelzbar. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355).

[400] γ . *Orthü.* — 4 (CaO; MgO; CeO; LaO; YO; MnO; FeO), 1 (Fe²O³; Al²O³), 4SiO², nebst sehr veränderlichen Mengen von Wasser = 4 (CaO etc.), 2SiO² + (Fe²O³; Al²O³), 2SiO² + x Wasser. — Spec. Gew. 3,28 bis 3,64, von der Härte des Quarzes und muschligem Bruche. Schwarzgrau, oder pechschwarz; undurchsichtig. — Gibt beim Erhitzen Wasser, und erzeugt Erglimmen; bläht sich vor dem Löthrohre auf, und schmilzt unter Kochen zu einem schwarzen blasigen Glase; gibt mit Borax oder Phosphorsalz durch Eisen gefärbtes Glas; schmilzt mit wenig kohlen-saurem Natron zusammen, schwillt mit mehr zu einer Schlacke auf. Löst sich, wenn er nicht zuvor gegläht wurde, in Salzsäure unter Gallertbildung.

	BERZELIUS.		BRILIN.		TH. SCHREKER.	
	Finbo.	Gottliebsgang.	Ytterby.	Fillefeld.		
KO, NaO	.	.	0,61	.	.	.
CaO	4,87	7,84	5,48	10,42	.	.
MgO	.	.	0,61	0,86	.	.
CeO	17,39	19,44	4,98	21,43	.	.
LaO	.	.	.	.	.	.
YO	3,80	3,44	29,81	1,91	.	.
MnO	1,36	3,40	.	0,85	.	.
FeO	11,42	12,44	9,06	14,90	.	.
Al ² O ³	14,00	14,80	8,18	14,26	.	.
SiO ²	36,25	32,00	36,24	34,93	.	.
HO	8,70	5,36	4,59	0,52	.	.
	97,79	98,72	99,56	100,08	.	.

Bei der dritten Analyse möchte das Manganoxydul und Eisenoxydul ganz und bei der vierten einem kleinen Theile nach als Manganoxyd und Eisenoxyd zu berechnen sein.

e. 3 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

a. *Gehlenit*. — Gerade 4seitige Säule, nach p spaltbar. Spec. Gew. 2,9 bis 3,0. Härter als Apatit. Vor dem Löthrohr sehr schwer schmelzbar; schwierig in Borax oder Phosphorsalz löslich. Vor und nach dem Glühen durch Salzsäure völlig zersetzbar, unter Abscheidung gallertartiger Kieselserde.

	At.	<i>Gehlenit</i> .		KOBELL.	FUCHS.
CaO	24	672	37,76	37,4	35,30
MgO	3	60	3,37	3,4	
FeO	.	.	.	4,4	
Fe ² O ³	1	78,4	4,41		6,56
Al ² O ³	8	411,2	23,11	21,4	24,80
SiO ²	18	558	31,25	31,0	29,64
HO	.	.	.	2,0	3,30
	1	1779,6	100,00	99,6	99,60

Hiernach wäre der Gehlenit: 3(CaO;MgO), 1(Fe²O³;Al²O³), 2SiO². Sollte jedoch das Eisen in ihm als Oxydul oder Oxyd-Oxydul vorkommen, so würde die Formel nicht passen. Falls der Wassergehalt wesentlich sein sollte, so beträgt er auf 2 At. Kieselde $\frac{1}{2}$ At.

β. *Euklas*. — Die Formel ist jedoch nur entfernt annähernd, und daher zweifelhaft: 3GO, 1Al²O³, 2SiO² = 3GO, SiO² + Al²O³, SiO². — X-System 2. u. 1gliedrig. Fig. 86 nebst vielen andern Flächen. l: Kante zwischen u und u' = 130° 8'; i: a = 126° 51'; u': u = 65° 42'; u: t = 122° 51'; a: t = 126° 51'; sehr leicht spaltbar nach t, weniger nach m. HAUY. Spec. Gew. 3,06; härter als Topas. Schwillt vor dem Löthrohr zu einer blumenkohlartigen Masse an, und schmilzt an dünnen Kanten zu weißem Schmelz; löst sich in Borax sehr langsam, unter [401] etwas Aufbrausen zu einem wasserhellen Glase; gibt mit Phosphorsalz ein Kiesel skelett und ein wasserhelles, beim Erkalten opalisirendes Glas; gibt mit wenig kohlensaurem Natron ein trübes, mit mehr ein klares Glas. Nicht durch Säuren angreifbar.

	At.	<i>Euklas</i> .		BERZELIUS.
GO	3	38,1	25,15	21,78
Fe ² O ³	.	.	.	2,22
Al ² O ³	1	51,4	33,93	30,56
SiO ²	2	62	40,92	43,22
SnO ²	.	.	.	0,70
	1	151,5	100,00	98,48

γ. *Vesuvian*, *Isokras*. — 3(CaO;MgO;MnO;FeO), 1(Fe²O³;Al²O³), 3SiO² = 3CaO, 2SiO² + Al²O³, SiO². — X-System 4gliedrig. Fig. 28, 31, 39 u. a. Gestalten. p: e = 142° 54'; unvollkommen spaltbar nach p und q. HAUY. Spec. Gew. 3,31 bis 3,45; härter als Feldspath. Durchsichtig, gelbgrün u. s. w. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und unter Aufschäumen zu einem gelbgrünen oder bräunlichen Glase; löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz zu einem durch Eisen gefärbten Glase, welches bei Phosphorsalz ein Kiesel skelett enthält, und beim Erkalten opalisirt; gibt mit weniger kohlensaurem Natron schwierig ein Glas, mit mehr eine schlackige Masse. BERZELIUS. In einem Tiegel geschmolzen, liefert Vesuvian von Egg, von 3,45 spec. Gew., ein Glas von nur 2,944 bis 2,965 spec. Gew. und der vom Willulff ein Glas von derselben Farbe und Durchsichtigkeit, wie vor dem Schmelzen, aber weicher. MAGNUS. Auch ist der Vesuvian vor dem Schmelzen nur theilweise durch Salzsäure zersetzbar, nach demselben vollständig, unter Abscheidung gallertartiger Kieselserde. v. KOBELL. vgl. (I, 101 oben).

	At.	<i>Vesuvian</i> .		Piemont.	Vesuv.	MAGNUS.
CaO	49	1372	33,26	33,85	33,71	35,79
MgO	5	100	2,43	2,70	3,10	0,77
MnO	.	.	.	0,75	0,10	1,49
FeO	.	.	.	.	.	4,67
Fe ² O ³	2	156,8	3,80	4,30	6,25	
Al ² O ³	16	822,4	19,93	18,10	18,50	18,11
SiO ²	54	1674	40,58	39,25	37,50	37,18
	1	4125,2	100,00	98,95	99,16	98,01

Die meisten Analysen des Vesuvians lassen sich nicht genau nach der Formel berechnen; sie geben, wenn man auch alles Eisen als Oxyd berechnet, zu viel stärkere Basis oder zu wenig Kieselerde. — In einigen Vesuvianen kommt etwas Natron, in andern etwas Phosphorsäure vor.

Künstlichen Vesuvian fand BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 172) in der Schlacke eines mit Koken betriebenen Hohlsenofens.

3. *Granat*. — Hat dieselbe Formel, wie der Vesuvian und ist mit ihm dimorph. — X-System regulär; vorzüglich Rhomboidaldodekaeder und Leucitoeder (*Fig.* 3 u. 11); undeutlich spaltbar nach d. Spec. Gew. 3,4 bis 4,3; etwas härter als Quarz; durchsichtig, mannigfach gefärbt. — Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und ruhig zu durchsichtigem Glas; verhält sich gegen Flüsse dem Vesuvian ähnlich. Das durch Schmelzen des Granats erhaltene Glas hat ein geringeres spec. Gew.; das spec. Gew. des Granats von Grönland nimmt beim Schmelzen von 3,9 auf 3,05 ab, das des Granats (Grossulars) vom Wilul von 3,63 auf 2,95, und letzteres Glas kommt mit dem geschmolzenen Vesuvian vom Wilul in physichen und chemischen Verhältnissen überein. vgl. (I, 101, oben). [402] Während der rohe Granit nicht, oder bei größerm Kalkgehalt nur theilweise durch Salzsäure angegriffen wird, so ist der geschmolzene vollständig zersetzbar, unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde; bei kalkreichen Granaten reicht hierzu schon das Rothglühen hin. KOBELL.

Alle Granate sind, vorzüglich nach TROILÉ WACHTMEISTERS Versuchen, zu betrachten als Gemische der folgenden Granatarten nach veränderlichen Verhältnissen.

- | | |
|---|---|
| 1) 3 CaO, Al ² O ³ , 3 SiO ² ; | 2) 3 MgO, Al ² O ³ , 3 SiO ² ; |
| 3) 3 MnO, Al ² O ³ , 3 SiO ² ; | 4) 3 FeO, Al ² O ³ , 3 SiO ² ; |
| 5) 3 CaO, Fe ² O ³ , 3 SiO ² ; | 6) 3 MgO, Fe ² O ³ , 3 SiO ² ; |
| 7) 3 MnO, Fe ² O ³ , 3 SiO ² ; | 8) 3 FeO, Fe ² O ³ , 3 SiO ² . |

Die Verbindung 1 (*Kalk-Thongranat*) ist vorwaltend im *Kaneelstein*, *Grossular* und weissen Granat von Tellemarken; — die Verbindung 2 (*Talk-Thongranat*) im schwarzen Granat von Arendal; — die Verbindung 3 (*Mangan-Thongranat*) in einem Granat aus Nordamerika, von SEYBERT untersucht, und im Granat von Broddbo; — die Verbindung 4 (*Eisen-Thongranat*), im orientalischen *Almandin* und anderm rothen edlen Granat; — die Verbindung 5 (*Kalk-Eisengranat*) im gemeinen gelben, braunen und schwarzen Granat, so auch im *Melanit*; — die Verbindungen 6, 7 und 8 treten in keinem Granat vorherrschend auf. Der *Pyrop*, welcher vorzüglich aus den Verbindungen 1, 2 und 5 besteht, ist durch einen Gehalt an Chrom ausgezeichnet, welches wahrscheinlich als Chromoxyd einen Theil der Alaunerde vertritt.

4. *Allanit, Cerin*. — 3 (CaO; CeO; FeO), 1 (FeO³; Al²O³), 3 SiO² = 3 (CaO; CeO; FeO), 2 SiO² + (FeO³; Al²O³), SiO². — Spec. Gew. 3,4 bis 3,8; härter als Apatit; von muschligem Bruche. Pechschwarz, undurchsichtig. Schmilzt unter schwachem Blasenwerfen zu schwarzem Glase. Meistens durch Salzsäure unter Gallertbildung zersetzbar, jedoch der von Snarum sehr unvollkommen, und der von der Bastnäsgrube gar nicht. — Die folgende Berechnung bezieht sich auf STROMMYERS Analyse. HERMANN betrachtet das von ihm analysirte Fossil von Miask als Orthit, doch entspricht seine Zusammensetzung mehr der des Allanits.

	STROMMYER. HERMANN.			TH. SCHNECKER.		
	<i>Allanit.</i>			Iglorsolt. Miask. Jotunfeld. Snarum.		
CaO	6	168	10,40	11,08	12,02	11,75
MgO	.	.	.	2,06	0,78	0,56
CeO	7	378	23,40	21,60	17,39	13,73
LaO	.	.	.	.	5,80	7,50
MnO	.	.	.	0,40	2,37	0,98
FeO	5	176	10,89	15,10	13,03	15,55
Fe ² O ³	1	78,4	4,85	.	.	.
Al ² O ³	5	257	15,91	15,23	18,21	16,23
SiO ²	18	558	34,55	33,02	35,49	35,15
HO	.	.	.	3,00	2,00	0,50
	1	1615,4	100,00	99,43	99,80	100,35
						99,45

ε. *Beryll, Smaragd, Davidsonit.* — $3\text{GO}, 1\text{Al}^{2}\text{O}^3, 6\text{SiO}^2 = 3(\text{GO}, \text{SiO}^2) + \text{Al}^{2}\text{O}^3, 3\text{SiO}^2$. — X-System 6gliedrig. (Fig. 135, 136, 137, 140 u. a. Gestalten; p : r (Fig. 136) = 135° ; p : r (Fig. 137) = 150° ; leichter nach p, weniger nach s spaltbar. — Spec. Gew. 1,58 bis 2,73; härter als Quarz. Vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu trübem blasigen Glas schmelzbar; gibt mit Borax oder kohlen saurem Natron ein klares Glas; mit Phosphorsalz, ohne Abscheidung eines Kieselskeletts, ein klares, sich beim Erkalten trübendes Glas. Durch Säuren nicht zersetzbar; nur nach heftigem Glühen theilweise durch Schwefelsäure. Liefert, nach BERTHIER, mit gleich viel weißem Marmor im Kohlentiegel dem Essenfeuer ausgesetzt, ein wasserhelles Glas, dessen Pulver durch Salz- oder Schwefel-Säure völlig unter Gallertbildung zersetzbar ist.

[403]	At.	Beryll.	VAUQUELIN. Brasilien.	BERZELIUS. Broddbo.	TH. SCHEERER. Modum.	C. GMELIN. Limoges.
CaO .	.	.	0,25	.	0,18	.
GO	3	38,1	12,50	13,13	12,56	13,51
Cr ² O ³	.	.	0,30	0,72	.	.
Fe ² O ³	.	.	1,00	0,72	0,53	.
Al ² O ³	1	51,4	15,75	17,60	19,64	17,63
SiO ²	6	186	67,51	68,35	67,00	67,54
	1	275,5	100,00	98,30	100,52	99,91
						98,68

f. 2 At. stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde.

α. *Algerit.* — $1(\text{KO}; \text{MgO}), 2(\text{Al}^{2}\text{O}^3; \text{Fe}^{2}\text{O}^3), 6\text{SiO}^2, 3\text{Aq} = (\text{KO}; \text{MgO}), 2\text{SiO}^2 + 2(\text{Al}^{2}\text{O}^3, 2\text{SiO}^2) + 3\text{Aq}$. — X-System 1 u. 2gliedrig. Spec. Gew. 2,78. Strohgelb. Vor dem Löthrohr sich aufblähend und zu blasigem Schmelze schmelzend. Von einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure vollständig zersetzt. — Enthält nach CROSSLER's Analyse: 10,38 Kall, 5,39 Bittererde, 25,42 Alaunerde, 1,54 Eisenoxyd, 52,00 Kieselerde, 5,27 Wasser. (Phil. Mag. J. ser. III, 37, 179). L.]

β. *Prehnit.* — $2\text{CaO}, -1\text{Al}^{2}\text{O}^3, -3\text{SiO}^2, -1\text{Aq} = 2(\text{CaO}, \text{SiO}^2) + \text{Al}^{2}\text{O}^3, \text{SiO}^2 + \text{Aq}$. — X-System 2 u. 2gliedrig; Fig. 61, 49, 70 u. a.; u' : u = $102^\circ 40'$; p : i = $155^\circ 23'$; leichter nach p, weniger leicht nach u spaltbar. HAUY. Spec. Gew. 2,92; härter als Feldspath. Durchscheinend, hellgefärbt. — Verliert beim Erhitzen Wasser, ohne undurchsichtig zu werden; schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Blasenwerfen zu einem blasigen Glase. Im rohen Zustande unvollständig von Säuren angreifbar, nach starkem Glühen oder Schmelzen vollständig, eine Gallerte damit bildend. v. KOBELL.

	At.		WALMSTEDT. Dumbarton. Edelforfs.	REGNAULT. B. d'Oisans.
CaO	2	56	26,43	26,28
Mn ² O ³	.	.	.	0,15
Fe ² O ³	.	.	0,74	6,51
Al ² O ³	1	51,4	24,26	19,30
SiO ²	3	93	44,10	43,03
HO	1	9	4,18	4,43
	1	209,4	100,00	100,46

γ. Mancher *einaxige* oder *Magnesia-Glimmer* gehört hierher. vgl. (II, 379). — $2\text{MO}, -\text{Al}^{2}\text{O}^3, -3\text{SiO}^2 = 2(\text{MO}, \text{SiO}^2) + \text{Al}^{2}\text{O}^3, \text{SiO}^2$ — MO ist MgO nebst KO, CaO und FeO; ein Theil von Al^{2}O^3 ist durch Fe^{2}O^3 vertreten. Der Glimmer hält kleine Mengen von CaF und Wasser, von welchen es unausgemacht ist, ob sie wesentlich sind.

	SVANBERG.					SVANBERG.		
	At.	Einax.	Glimmer.	Pargas.	At.		Rosendal.	
KO	5	236	9,26	8,45	3	141,6	4,26	4,05
CaO				0,26	1	28	0,84	0,90
MgO	13	260	10,20	10,27	18	360	10,82	11,26
MnO				0,57				0,44
FeO	6	211,2	8,29		10	352	10,58	20,71
Fe ² O ³	1	78,4	3,08	10,39	5	392	11,78	
Al ² O ³	11	565,4	22,19	21,68	11	565,4	16,99	16,85
SiO ²	36	1116	43,80	42,58	48	1488	44,73	44,41
HO	9	81	3,18	3,35				1,13
CaF				1,06				0,84
	1	2584	100,00	98,79	1	3327	100,00	100,59

δ. *Tachylit* oder *muschliger Augit*. — Amorph, von muschligem Bruch, und 2,714 spec. Gew. Schwarz. Schmilzt sehr leicht zu einem undurchsichtigen Glase. Durch kalte concentrirte Salzsäure völlig zersetzbar. Scheint nach der Analyse von C. GRELIN ungefähr zu sein: 2(KO;NaO;CaO;MgO;MnO;FeO), 1(Fe²O³;Al²O³), 4SiO².

[Der von HAUSMANN beschriebene Tachylit besteht nach SCHNEDERMANN'S Analyse aus 6(FeO; CaO; MgO; NaO; KO; MnO), 4Al²O³, 15SiO² = 3(2MO, 3SiO²) + 2(2Al²O³, 3SiO²). Amorph, von muschligem Bruch, spec. Gew. = 2,579. SCHWARZ. Schmilzt sehr leicht zu einem von Blasen erfüllten Glase. (HAUSMANN'S *Handb. d. Mineral.* S. 546). L.]

g. 3 At. stärkere Basis auf 2 At. Alaunerde.

[404] α. *Epidot*. — 3(CaO; MgO; MnO; FeO), 2(Fe²O³; Al²O³), 4SiO² = 3(CaO etc.), 2SiO² + 2(Al²O³; SiO²). — X-System 1 und 2gliedrig. Grundform: gerade rhomboidische Säule; Winkel der Seitenkanten = 114° 37' und 65° 23'. HAUY. Nach BROOKS ist von dieser Form des Pistacits die des Zoisits abweichend. Letzterer ist eine schiefe rhombische Säule; Fig. 87 nebst andern Flächen; u': u = 116° 30' u. s. w. Spec. Gew. 3,0 bis 3,5; härter als Feldspath.

1. *Kalkepidot*, *Zoisit*. — 3 Vorzugsweise 3(CaO, 2Al²O³, 4SiO²). Wenig gefärbt. Schwillt vor dem Löthrohr an, wirft Blasen, und schmilzt an den Kanten zu einem klaren Glase; schwillt mit Borax an, und löst sich zu klarem Glase; schwillt in Phosphorsalz an, und löst sich leicht mit Brausen unter Abscheidung des Kieselskeletts; bildet mit sehr wenig kohlensaurem Natron ein blassgrünes Glas, schwillt mit mehr zu einer weissen unschmelzbaren Masse an; gibt mit Kobaltlösung blaues Glas. BERZELIUS. Durch Salzsäure unvollkommen zersetzbar, nach starkem Glühen oder Schmelzen unvollständig, unter Gallertbildung.

	At.		STROMEYER.		GEFFKEN.	
			Sterzling.		Fichtelgebirge.	
KO u. NaO				0,89		
CaO	3	84	27,03	23,86		18,85
MnO				0,17		7,55
FeO				2,24		4,24
Al ² O ³	2	102,8	33,07	31,97		29,83
SiO ²	4	124	39,90	39,92		40,03
HO				0,95		
	1	310,8	100,00	100,00		100,50

2. *Eisenepidot*, *Pistacit*. — Es ist ein größerer Theil des Kalks durch Eisenoxydul und der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten. Durchsichtig, grün. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten und schwillt dann zu einer dunkelbraunen Masse auf, die bei stärkerem Blasen schwarz wird und sich etwas abrundet. BERZELIUS.

	At.			DESCOTILS. Dauphinée.	BRUDANT. St. Jean.	VAUQUELIN. Arendal.
CaO	10	280	14,37	14,0	16,2	15,0
Mn ² O ³	.	.	.	1,5	.	1,5
FeO	8	281,6	14,45	.	.	.
Fe ² O ³	1	78,4	4,02	17,0	14,0	24,0
Al ² O ³	11	565,4	29,00	27,0	28,9	21,0
SiO ²	24	744	38,16	37,0	40,9	37,0
	1	1949,4	100,00	96,5	100,0	98,5

3. *Manganepidot*. — Manganoxydul ersetzt einen großen Theil des Kalks und Manganoxyd nebst Eisenoxyd einen Theil der Alaunerde. Bei der geringen Uebereinstimmung der Analysen ist eine Berechnung unzulässig; die von CORDIER gibt ungefähr: 28 CaO,9 MnO; — 1 Mn²O³,8 Fe²O³,9 Al²O³; — 36 SiO².

	CORDIER.	HARTWALL.
CaO	14,5	21,65
MgO	.	1,82
MnO	12,0	.
Mn ² O ³	.	14,08
Fe ² O ³	19,5	6,60
Al ² O ³	15,0	17,65
SiO ²	33,5	38,47
	94,5	100,27

[405] 3. *Mejonit*. — X-System 4gledrig. Fig. 29, ohne p-Fläche; r : e = 121° 45'; spaltbar nach q und r. Spec. Gew. 2,65. Wasserhell. — Schmilzt vor dem Löthrohr unter starkem Aufschäumen zu einem blasigen farblosen Glase. BERZELIUS. Wird durch Salzsäure unter Gallertbildung völlig zersetzt. — Scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie der Zoisit, nur dass ein kleiner Theil des Kalks durch Kali und Natron ersetzt ist.

	At.		STROMEYER. Vesuv.	L. GMELIN. Vesuv.
NaO,KO	.	.	1,81	2,4
CaO	3	84	27,03	24,25
Fe ² O ³	.	.	0,18	22,1
Al ² O ³	2	102,8	33,07	0,18
SiO ²	4	124	32,73	30,6
	1	310,8	39,90	40,53
			40,53	40,8
			99,50	96,9

γ. Der *Weisit* oder *schalige Triklasit* scheint nach TROILE WACHTMEISTERS Analyse zusein: 3 (KaO;NaO;MgO;ZnO;MnO;FeO), — 2 Al²O³, — 8 SiO².

9. *Phakolith*. — In der Krystallform dem Chabasit ähnlich; verhält sich vor dem Löthrohr gleich andern Zeolithen. Scheint nach ANDERSONS Analyse (N. Ed. Phil. J. 34, 23) 3 CaO,2 Al²O³,8 SiO²,10 Aq zu enthalten.

h. 1 At. *stärkere Basis auf 1 At. Alaunerde*.

α. MO,Al²O³,2 SiO² = MO,SiO² + Al²O³,SiO².

Unter MO ist KO,NaO,CaO,MgO u. s. w. verstanden.

1. *Künstliche Kaliverbindung*. — Schmelzt man 2 Th. Alaunerde und 3 Th. Kieselerde mit 15 Th. oder mehr kohlensaurem Kali zusammen, und zieht die gepulverte Masse mit Wasser aus, so bleibt diese Verbindung ungelöst; sie ist durch Salzsäure zersetzbar. BERZELIUS.

		BERZELIUS.
KO	47,2	29,39
Al ² O ³	51,4	28,65
2 SiO ²	62	32,01
	160,6	33,60
		39,31
		100,00

2. *Künstliche Natronverbindung*. — Wird auf dieselbe Weise erhalten, und hat dieselbe Zusammensetzung. BERZELIUS. NaO,SiO² + Al²O³,SiO².

Gmelin, Chemie. Bd. I. 5. A.

3. *Elaelolith*, *Nephelin*. — X-System 6gliedrig. Fig. 135 u. 137; p : r = 151° 53'. Spec. Gew. 2,5 bis 2,6. Härter als Apatit. Wasserhell. — Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem blasigen farblosen Glase; löst sich in Borax langsam zu wasserheiltem Glas; in Phosphorsalz langsam, unter Abscheidung des Kieselskettlets zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase; färbt sich mit Kobaltlösung an den geschmolzenen Kanten blau. BERZELIUS. Stücke des Minerals trüben sich in Salpetersäure; das Pulver wird durch Salzsäure völlig zersetzt unter Gallertbildung.

a. Die einfachere Formel für den Nephelin würde sein: $(\text{KO};\text{NaO}),\text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3,\text{SiO}^2$; oder ausführlicher: $(\text{KO},\text{SiO}^2) + 4(\text{NaO},\text{SiO}^2) + 5(\text{Al}^2\text{O}^3,\text{SiO}^2)$.

b. Genauer den meisten Analysen entsprechend ist jedoch folgende (der von TH. SCHNEIDER vorgeschlagenen ähnliche) Formel: $(\text{KO},2\text{SiO}^2) + 4(\text{NaO},\text{SiO}^2) + 5(\text{Al}^2\text{O}^3,\text{SiO}^2)$; es kommen hier auf 5 At. stärkere Basis und 5 At. Alaunerde nicht 10, sondern 11 At. Kieselsäure.

[406] Berechnung nach Formel a,

nach Formel b.

At.				At.		
KO	1	47,2	6,39	1	47,2	6,13
NaO	4	124,8	16,89	4	124,8	16,21
Al ² O ³	5	257	34,77	5	257	33,37
SiO ²	10	310	41,95	11	341	44,29
	1	739	100,00	1	770	100,00

Nephelin.

Elaelolith.

	TH. SCHNEIDER.	Bromels.	TH. SCHNEIDER.	
	Katzenbuckel. Vesuv.	Miask.	Miask.	Brevig. Fredrikswärn.
KO	5,60	4,52	5,69	5,10
NaO	15,83	15,91	15,70	15,67
CaO	0,84	2,01	0,33	0,28
MgO		Spur	Spur	
Fe ² O ³	1,07	0,44	0,57	0,56
Al ² O ³	32,31	34,06	33,12	32,14
SiO ²	43,70	44,04	44,07	44,59
HO	1,39	0,21	0,90	2,05
HCl	.	0,14	0,06	
SO ³	.	0,05	0,07	
	100,74	101,38	100,44	100,69
				100,72

4. *Wernerit*, *Skapolith*. — 1 CaO, 1 Al²O³, 2 SiO² = CaO, SiO² + Al²O³, SiO². X-System 4gliedrig. Fig. 39, ohne p-Fläche; e : r ungefähr 121°; spaltbar nach q und r. Spec. Gew. 2,7 bis 2,8. Weicher als Feldspath. Farblos, durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr und schwillt zu einer durchscheinenden, nicht mehr schmelzbaren Masse auf; löst sich in Borax oder Phosphorsalz unter anhaltendem Brausen zu klarem Glas; gibt mit wenig kohlensaurem Natron ein klares Glas, welches mit mehr strengflüssig wird; gibt mit Kobaltlösung ein blaues Glas. BERZELIUS. Wird in fein gepulvertem Zustand durch Salzsäure völlig zersetzt, ohne Bildung von Kieselgallerte (Unterschied von Mejonit).

WALMSTEDT. NORDENSKIÖLD.

	At.	Wernerit.	Tunaberg.	Pargas.
CaO	1	28	19,37	18,96
FeO	.	.	0,61	
Al ² O ³	1	51,4	35,28	35,43
SiO ²	2	62	43,83	43,83
HO	.	.	.	1,03
	1	141,4	99,09	99,25

5. *Anorthit*. — X-System 1 und 1gliedrig. Grundform: Fig. 121. y : u = 94° 12'; y : v = 110° 57'; u : v = 117° 28'; spaltbar nach y und u. Spec. Gew. 2,763. G. ROSE. Härter als Apatit. Uebrigens dem Feldspath ähnlich. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Feldspath, gibt jedoch mit kohlensaurem Natron bei jedem Verhältnisse einen weissen Schmelz, kein klares Glas. BERZELIUS. Wird

durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt, ohne Gallertbildung. G. ROSK. Hat dieselbe Formel, wie Skapolith, nur dass kleine Mengen des Kalkes durch Bittererde, Kali und Natron vertreten sind. Hierher gehört auch NORDENSKIÖLDS *Amphodelit* von Lojo, welcher 2 Blätterdurchgänge zeigt, unter $94^{\circ} 19'$ gegen einander geneigt, von 2,763 spec. Gewicht. Auch gehört hierher der *Diploit* oder *Latrobit* aus Grönland. X-System 1 und 1gliedrig; die 2 deutlicheren Blätterdurchgänge machen mit einander nach BROOKE einen Winkel von $93^{\circ} 30'$, nach BREITHAUP von ungefähr 95° ; spec. Gew. 2,72 BREITHAUP, 2,8 BROOKE. Es folgt das Mittel von 2 Analysen des Latrobits.

[407]				G. ROSK.		ABICH. NORDENSKIÖLD.		C. Gmelin.	
	A.	Anorthit.		Vesuv.	Vesuv. a	b	Amphodelit.	Latrobit.	
KO	.	.	.	.	0,25	0,88	.	6,57	
NaO	.	.	.	.	0,27	Spur	.	.	
CaO	1	28	19,80	15,68	19,02	18,97	10,15	9,03	
MgO	.	.	.	5,26	0,56	1,56	5,05	0,62	
Fe ² O ³	.	.	.	0,74	0,70	0,33	FeO 1,70	Mn ² O ³ 3,16	
Al ² O ³	1	51,4	36,35	34,46	35,12	33,84	35,45	34,82	
SiO ²	2	62	43,85	44,49	44,12	44,98	45,80	43,21	
HO	.	.	.	.	.	.	.	2,04	
	1	141,4	100,00	100,63	100,04	99,66	98,15	99,45	

[Ferner gehört hierher der *Indianit*. Die Blätterdurchgänge machen nach BROOKE einen Winkel von $95^{\circ} 15'$. Spec. Gew. 2,74. — Auch der *Lepolith* hat die Zusammensetzung des Anorthits und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass die vordere schiefe Endfläche seiner Krystalle nach links, beim Anorthit aber nach rechts geneigt ist. HERMANN (*J. pr. Chem.* 46, 393 u. 387).

	<i>Lopolith</i> (HERMANN).		<i>Indianit</i> (LAUGIER).	
	Lojo.	Örrljefvi.	a	b
NaO	1,50	1,69	3,35	2,60
CaO	14,94	10,87	15,00	15,60
MgO	2,27	5,87	.	.
Al ² O ³	35,12	33,11	34,00	34,50
Fe ² O ³	1,50	4,00	FeO 3,20	1,00
SiO ²	42,80	42,50	42,00	43,00
Glühverlust	1,56	1,50	1,00	1,00
	99,69	99,54	98,55	97,70

L.]

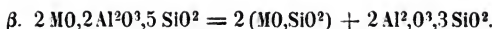
6. *Praseolith*. — Abgerundete 4-, 6-, 8- und 12-seitige Säulen von 2,754 spec. Gew., härter als Kalkspath. Grün. Gibt beim Erhitzen Wasser; schmilzt schwierig an den Ecken zu blaugrünem Glase. ERDMANN. Falls es erlaubt ist, das darin von ERDMANN gefundene Eisenoxydul als Eisenoxyd zu betrachten, so ist die Formel: $\text{MgO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + \text{Aq}$; jedoch so, dass $\frac{1}{6}$ der Alaunerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

7. *Thomsonit*, *Comptonit*. — $\text{NaO}, \text{SiO}_2 + 3 (\text{CaO}, \text{SiO}_2) + 4 (\text{Al}^2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 8 \text{Aq}$. — *Thomsonit*. — X-System 4gliedrig. Quadratische Säule mit Abstumpfung der Seiten und Rand-Kanten und der Ecken. Spec. Gew. 2,37. Härter als Flusspath. Wasserhell. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, wird undurchsichtig, schmilzt an den Kanten zu weißem Schmelz. Gibt mit Säuren Gallerte. — *Comptonit*. — X-System 2 und 2gliedrig; Fig. 65 nebst m-Flächen. 1 : 1 = $177^{\circ} 35'$; u : u = $93^{\circ} 45'$; spaltbar nach m, t und u. Härter als Flusspath. Wasserhell. Schäumt vor dem Löthrohr auf; gibt als Pulver mit Salpetersäure Gallerte.

<i>Thomsonit</i> .		<i>Comptonit</i> .	
BREZELIUS.	RAMMELSBERG.	ZIPPE.	MELLY.
Dumbarton.	Seeberg.	.	Elbogen.

KO	.	.	.	0,54	.	.	
NaO	1	31,2	4,87	4,53	3,85	6,53	6,25
CaO	3	84	13,11	13,54	13,43	11,96	12,60
Al ² O ³	4	205,6	32,08	30,70	30,84	32,00	31,07
SiO ²	8	248	38,70	38,30	38,74	38,25	37,00
HO	8	72	11,24	13,10	13,10	11,50	12,24
	1	640,8	100,00	100,17	100,50	100,24	99,16

25 *



1. *Jolith, Dichroit, Cordierit, Steinheilit, Peliom, Luchssapphir.* — X-System 2 und 2gliedrig. Fig. 70; $u' : u$ beinahe $= 120^\circ$; unvollkommen spaltbar nach p und u. Spec. Gew. 2,58; weicher als Quarz. Nach der Richtung der Axe blau, senkrecht darauf gelbgrau. — Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu einem klaren Glase von der Farbe des Steins. Löst sich schwierig in Borax und Phosphorsalz, in letzterem unter Abscheidung eines Kieselskeletts. Wird von Säuren nur wenig angegriffen. $(3 \text{MgO}, \text{SiO}^2) + \text{FeO}, \text{SiO}^2 + 2(2\text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{SiO}^2)$.

	At.	<i>Jolith.</i>		STROMEYER.		BONSDORFF.
				Simlutak.	Bodenmais.	Orrijerfvi.
MgO	3	60	9,83	11,45	10,16	10,45
FeO	1	35,2	5,76	4,34	8,32	5,00
MnO	.	.	.	0,04	0,33	0,03
Al ² O ³	4	205,6	33,66	33,12	31,71	32,88
SiO ²	10	310	50,75	49,17	48,35	49,95
HO	.	.	.	1,20	0,59	1,75
	1	610,8	100,00	99,32	99,46	100,06

2. *Barsowit.* — Derb, theils körnig und von 2,751, theils dicht und von 2,74 spec. Gew. Weiße, durchscheinend. Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten unter schwachem Blasenwerfen zu blasigem Glas. Gibt mit Borax wasserhelles Glas; eben so mit Phosphorsalz, beim Erkalten opalisirend, nebst Kieselskelett; gibt mit gleich viel kohlensaurem Natron blasiges Glas; mit weniger eine weißse unschmelzbare [408] Masse. Wird als Pulver durch erhitzte Salzsäure zu dicker Gallerte zersetzt. G. ROSE (*Pogg.* 48, 567).

	At.	VARRENTRAPPE.	
CaO	7	196	15,71
MgO	1	20	1,60
Al ² O ³	8	411,2	32,97
SiO ²	20	620	49,72
	1	1247,2	100,00
			99,56

3. *Esmarkit.* — $2 \text{MgO}, 2 \text{Al}^2\text{O}^3, 5 \text{SiO}^2, 2 \text{Aq.}$ Grofse abgerundete Säulen, nach der Endfläche spaltbar. Spec. Gew. 2,709; Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Entwickelt beim Erhitzen Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu grauem Glas; löst sich in Borax und Phosphorsalz zu, durch Eisen gefärbten, Gläsern; gibt mit kohlensaurem Natron eine gelbe Schlacke. ERDMANN.

	At.	<i>Esmarkit.</i>		ERDMANN.
MgO	10	200	10,39	10,32
MnO	.	.	.	0,41
FeO	2	70,4	3,65	3,83
Al ² O ³	12	616,8	32,04	32,08
SiO ²	30	930	45,31	45,97
HO	12	108	5,61	5,49
CaO, PbO, CoO, CuO, TiO ²	.	.	.	0,45
	1	1925,2	100,00	98,55

4. *Fahlunit.* — $2(\text{KO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}, \text{FeO}), 2\text{Al}^2\text{O}^3, 5 \text{SiO}^2, 3 \text{Aq.}$ — Schwarze Krystalle von der Form des Topases und 2,74 spec. Gewicht. Entfärbt sich vor dem Löthrohr, zerspringt und schmilzt an den Kanten unter geringem Aufschwellen zu Glas; färbt sich, mit Kobaltlösung gegläut, blau; gibt mit Borax oder Phosphorsalz durch Eisen gefärbtes Glas. Graf TROLLE WACHTMEISTER.

TROLLE WACHTMEISTER.				
			Terra-nova-	Louisen-
	At.	Fahlunit.	Schacht	Schacht.
KO	1	47,2	1,55	1,98
CaO	2	56	1,84	1,35
MgO	10	200	6,57	6,75
MnO	2	71,2	2,34	2,24
FeO	3	105,6	3,47	3,86
Al ² O ³	18	925,2	30,40	30,10
SiO ²	45	1395	45,84	44,60
HO	27	243	7,99	9,35
SiF ²			Spur	8,65
	1	3043,2	100,00	100,23
				101,79

5. *Brevicit.* — 2(NaO,CaO), 2 Al²O³, 5 SiO², 4 Aq. — Farblose Säulen und blättrig strahlige Masse.

<i>Brevicit.</i>				SONDÉN.
				Strönl.
NaO	8	249,6	10,09	10,32
CaO	6	168	6,79	6,88
MgO	.	.	.	0,21
Al ² O ³	14	719,6	29,08	28,39
SiO ²	35	1085	43,85	43,88
HO	28	252	10,19	9,63
	1	2474,2	100,00	

6. *Wasserhaltender Jolith.* — 2 (MgO;FeO), 2 Al²O³, 5 SiO², 4 Aq. — Regelmäßig 6seitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten; spaltbar nach p. Etwas härter als Kalkspath. Grünbraun, durchscheinend. — Gibt beim Erhitzen Wasser und wird dabei nur etwas matter; wird vor dem Löthrohr blasser, ohne zu schmelzen. Durch Säuren nicht völlig zersetzbar. v. BONSDORFF.

[409]

	At.	BONSDORFF.		
MgO	3	60	8,79	9,00
FeO	1	35,2	5,16	5,30
Al ² O ³	4	205,6	30,11	30,05
SiO ²	10	310	45,40	45,05
HO	8	72	10,54	10,60
	1	682,8	100,00	100,00

7. *Mesol.* — Der von Farbe ist zu betrachten als 2(NaO;CaO), 2 Al²O³, 5 SiO², 5 Aq. Der von Annaklef ist, jedoch minder genau: 1 NaO, 1 CaO, 2 Al²O³, 5 SiO², 4 Aq, und vielleicht mit dem Brevicit zu vereinigen. — Gibt mit Salzsäure Kieselgallerte.

			BERZELIUS.	HISINGER.
			Farbe.	Annaklef.
NaO	2	62,4	5,63	10,81
CaO	4	112	11,43	8,07
Al ² O ³	6	308,4	28,48	26,80
SiO ²	15	465	42,95	41,52
HO	15	135	12,47	11,79
	1	1082,8	100,00	98,99

γ. $\text{MO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 = \text{MO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2.$

1. *Ryakolith.* (Ein Theil des glasigen Feldspaths, während der andere zum gewöhnlichen Feldspath gehört). — 1(KO;NaO;CaO), 1 Al²O³, 3 SiO² = (KO;NaO;CaO), SiO² + Al²O³, 2 SiO². — X-System 2 und 1 gliedrig. u' : u = 119° 21'; l : t = 90°; spaltbar nach l und t. Spec. Gew. 2,618. Vor dem Löthrohr etwas leichter schmelzbar, als Adular, und dabei die Flamme mehr gelb färbend. Wird durch Salzsäure unvollständig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselserde.

	At.	Ryakolith.		G. Rosk. Vesuv.
KO	3	141,6	6,58	5,92
NaO	8	249,6	11,60	10,56
CaO	1	28	1,30	1,07
MgO	.	.	.	0,23
Fe ² O ³	.	.	.	0,28
Al ² O ³	12	616,8	28,66	29,44
SiO ²	36	1116	51,86	50,31
	1	2152	100,00	97,81

2. *Labrador.* — 1 (NaO;CaO), 1 Al²O³, 3 SiO², oder: NaO, SiO² + 3 (CaO, SiO²) + 4 (Al²O³, 2 SiO²). — X-System 1 und 1 gliedrig; spaltbar nach 2 Richtungen, die sich ungefähr unter 93° 30' schneiden. Spec. Gew. 2,69 bis 2,75. Dem Feldspath ähnlich. Verhält sich wie dieser vor dem Löthrohr, schmilzt jedoch etwas leichter. Wird durch concentrirte Salzsäure völlig zersetzt.

	At.	Labrador.		ABICH. Aetna.	SKGRTH. Radomsl.	LE HUNTR. Milngavie.
KO	.	.	.	0,22	0,22	.
NaO	1	31,2	4,50	4,10	3,64	3,97
CaO	3	84	12,13	9,49	10,63	12,10
MgO	.	.	.	1,74	.	.
MnO	.	.	.	0,89	Spur	.
Fe ² O ³	.	.	.	1,60	2,34	0,30
Al ² O ³	4	205,6	29,68	26,46	27,19	29,97
SiO ²	12	372	53,69	53,48	55,35	52,34
HO	.	.	.	0,42	0,49	0,87
	1	692,8	100,00	98,40	99,86	99,55

[410] Hierher gehören auch, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach, der *Glaukolith* und *Ekebergit*. — *Glaukolith*: Spec. Gew. 2,721; weicher als Feldspath. Blau, durchscheinend. Schwierig schmelzbar; langsam in Borax und Phosphorsalz löslich. BERGMANN. — *Ekebergit*. Wegen seiner mineralogischen Aehnlichkeit meistens mit dem Mejonit und Wernerit vereinigt, wogegen jedoch die vorhandenen Analysen sprechen. Zeigt einen deutlichen Blätterdurchgang. Härter als Wernerit. Spec. Gew. 2,746. Wasserhell. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Wernerit.

Glaukolith. Ekebergit.

BERGMANN. NORDENSKIÖLD. HARTWALL U. HEDBERG.

	Baikal.	Ersby.	Ersby.	Petteby.
KO	1,27	.	.	.
NaO	2,97	.	3,86	5,12
CaO	10,27	15,46	13,53	9,33
MgO	3,73	.	.	.
FeO	0,10	.	0,55	1,91
MnO	0,57	.	.	.
Al ² O ³	27,60	29,23	27,60	32,27
SiO ²	50,58	54,13	52,11	51,34
HO	1,73	1,07	0,73	1,00
	99,12	99,89	98,38	100,97

3. *Pinit.* — KO, SiO² + FeO, SiO² + 2 (Al²O³, 2 SiO²) + Aq? = (KO; FeO), SiO² + Al²O³, 2 SiO². — X-System 6 gliedrig. Fig. 135 und 139 (ohne die Abstufungsfläche zwischen p und s). p : r = 135° 11'. HAUY. Spaltbar nach p, weniger nach s. Spec. Gew. 2,78; weicher als Flussspath. Wenig durchscheinend. Entfärbt sich vor dem Löthrohr und schmilzt an den Kanten zu blasigem Glas, farblos, oder bei mehr Eisen schwarz. Löst sich schwierig in Borax zu klarem Glas; noch schwieriger in Phosphorsalz, unter Abscheidung des Kiesel-skeletts, zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase. BERZELIUS. Wird durch Salzsäure unvollständig zersetzt. — Bei den großen Abweichungen der Analy-

sen lässt sich keine Berechnung aufstellen, die für alle passt. Das Wasser ist vielleicht nicht wesentlich.

	At.	Pinit.		SCOTT. Penlg.	C. GMELIN. Auvergne.	FICINUS. Neustadt.
KO	1	47,2	12,42	11,35	7,89	11,2
NaO	.	.	.	.	0,39	.
CaO	.	.	.	0,75	.	Mn ² O ³ 1,6
MgO	.	.	.	.	3,76	0,8
FeO	1	35,2	9,26	9,66	5,51	7,8
Al ² O ³	2	102,8	27,04	28,00	25,48	23,6
SiO ²	6	186	48,92	48,00	55,96	54,6
HO	1	9	2,36	3,00	1,41	1,2
	1	380,2	100,00	100,76	100,40	100,8

4. *Natrolith, Natron - Mesotyp.* — $\text{NaO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^{2}\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2 \text{Aq.}$ — X-System 2 und 2gliedrig. Fig. 71, ohne y-Fläche. u' : u = 93° 22' (91° 20', PHILLIPS); a : u = 116° 32'; a' : a = 144° 16'; t : u' = 133° 14'; spaltbar nach u. HAUY. Nach G. ROSK (Pogg. 28, 424) ist das X-System 2 und 1gliedrig; denn der Winkel zwischen u und dem obern a beträgt 116° 27'; der zwischen u und dem untern a 115° 24'; u' : u = 91° 35'. Spec. Gew. 2,17 bis 2,25; Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Trübt sich vor dem Löthrohr und schmilzt dann ohne Aufblähen zu wasserhellem Glas. Löst sich leicht in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte. Löst sich nach FUCHS, falls er keinen Skolezit beigemischt enthält, leicht und vollständig in Kleesäure.

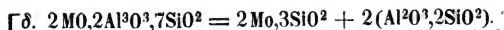
	At.	Natrolith.		SMITHSON. Auvergne.	FUCHS. Auvergne.	HÜGAU. Högau.	v. KOBELL. Grönland.
NaO	1	31,2	16,12	17,0	16,12	16,12	14,70
CaO	.	.	.	.	0,17	.	1,80
Fe ² O ³	.	.	.	.	.	1,35	.
Al ² O ³	1	51,4	26,55	27,0	26,51	25,60	27,00
SiO ²	3	93	48,04	49,0	48,17	47,21	46,94
HO	2	18	9,29	9,5	9,13	8,88	9,60
	1	193,6	100,00	102,5	100,10	99,16	100,04

5. *Skolezit, Kalk-Mesotyp.* — $\text{CaO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^{2}\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 3 \text{Aq.}$ oder nach KANE: $\text{CaO}, \text{HO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^{2}\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2 \text{Aq.}$ Denn da der Skolezit mit dem Natrolith isomorph ist, so vertritt CaO, HO im Skolezit das NaO im Natrolith. — X-Form die des Natroliths. Spec. Gew. 2,21. Krümmt sich vor dem Löthrohr wurmförmig und schmilzt dann leicht zu einem blasigen Glase. Verhält sich gegen Salzsäure wie Natrolith; löst sich in Kleesäure unter Abscheidung von kleesaurem Kalk.

	At.	Skolezit.		FUCHS U. GEHLEN.		
		Island.	Faröe.	Staffa.		
NaO	.	.	.	0,48	0,39	
CaO	1	28	14,04	10,44	13,86	14,20
Al ² O ³	1	51,4	25,78	25,99	25,88	24,52
SiO ²	3	93	46,64	48,94	46,19	46,75
HO	3	27	13,54	13,90	13,62	13,64
	1	199,4	100,00	99,27	100,03	99,80

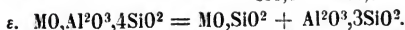
6. *Mesolith.* — Ein Gemisch von 1 At. Natrolith und 2 At. Skolezit. $1 (\text{NaO}, \text{Al}^{2}\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 2 \text{Aq.}) + 2 (\text{CaO}, \text{Al}^{2}\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 3 \text{Aq.}) = 1 \text{NaO}, 2 \text{CaO}, 3 \text{Al}^{2}\text{O}_3, 9 \text{SiO}_2, 8 \text{Aq.}$

	At.	Mesolith.		BERZELIUS. Faröe.	FUCHS U. GEHLEN.		
		Faröe.	Island.	Tirol.			
NaO	1	31,2	5,27	5,40	5,47	4,79	5,20
CaO	2	56	9,45	9,87	9,35	10,06	9,61
Al ² O ³	3	154,2	26,03	26,50	26,13	25,66	27,00
SiO ²	9	279	47,10	46,80	47,00	46,78	46,04
HO	8	72	12,15	12,30	12,25	12,31	12,36
	1	592,4	100,00	100,57	100,20	99,60	100,21



Sericit. — $2(\text{KO}; \text{NaO}), 2(\text{FeO}; \text{MgO}; \text{CaO}), 4(\text{Al}^2\text{O}^3; \text{Fe}^2\text{O}^3), 14\text{SiO}^2, 3\text{HO} = 2\text{KO}, 3\text{SiO}^2 + 2\text{Fe}, 3\text{SiO}^2 + 4(\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2) + 3\text{Aq.}$ — Seidenglänzende, bläurige Massen. Spec. Gew. = 2,897. Vor dem Löthrohr sich aufblättern und ziemlich schwer schmelzbar. Von Säuren schwach angegriffen.

		<i>Sericit.</i>		List. Naurod.
KO	2	94,4	11,37	9,10
Na	.	.	.	1,75
CaO	.	.	.	0,63
MgO	.	.	.	0,93
FeO	2	70,4	8,46	8,07
Al ² O ³	4	205,6	24,72	23,65
SiO ²	14	434	52,00	49,00
SiF ²	.	.	.	1,69
PO ⁵ u. TiO ²	.	.	.	1,90
HO	3	27	3,45	3,44
		831,4	100,00	100,16 L.]



1. *Leucit.* — $\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2 = \text{KO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2.$ — X-System regulär. Fig. 11. Spec. Gew. 2,4 bis 2,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath; Bruch muschlig. Wasserhell. — Unschmelzbar vor dem Löthrohr; löst sich schwierig, aber reichlich in Borax, zu einem wasserhellen Glase; kaum in Phosphorsalz; gibt mit kohlensaurem Natron unter Brausen schwierig ein klares blasiges Glas. *BRZELIUS.* Wird als feines Pulver durch Salzsäure vollständig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselerde.

	At.	<i>Leucit.</i>	KLAPROTH.	ARFVEDSON.	AWDEJEW.	
KO	1	47,2	21,20	22	21,15	20,40
NaO	.	.	.	.	.	1,02
Fe ² O ³	.	.	.	.	0,95	.
Al ² O ³	1	51,4	23,09	23	23,10	23,03
SiO ²	4	124	55,71	54	56,10	56,05
	1	222,6	100,00	99	101,30	100,50

[412] Fügt man Kieselfeuchtigkeit zu wässrigem Alaunerde-Kali, so gesteht das Gemisch in einigen Minuten zu einer trüben Gallerte durch Abscheidung von kiesel-saurem Alaunerde-Kali, welches nach *BRZELIUS* die Zusammensetzung des Leucits hat; in der Flüssigkeit bleibt das überschüssige Kali gelöst.

2. *Andesin.* — $1(\text{KO}; \text{NaO}; \text{CaO}; \text{MgO}), 1\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2 = (\text{KO}; \text{NaO}; \text{CaO}; \text{MgO}), \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2.$ — X-System 1 und 1gliedrig. Spec. Gew. 2,733. Dem Feldspath ähnlich. Schmilzt viel leichter, als Albit, zu trübem Glas. *ABICH.*

	At.	<i>Andesin.</i>	ABICH.	Von Marmoto.
KO	1	47,2	1,00	1,08
NaO	10	312	6,58	6,53
CaO	10	280	5,91	5,77
MgO	2	40	0,84	1,08
Fe ² O ³	1	78,4	1,65	1,58
Al ² O ³	22	1130,8	23,86	24,28
SiO ²	92	2852	60,16	59,60
	1	4740,4	100,00	99,92

3. *Analcim.* — $1\text{NaO}, 1\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, 2\text{Aq} = \text{NaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 + 2\text{Aq.}$ — X-System regulär; Grundform Würfel; erscheint als Leucitoeder. Fig. 11, und als Würfel, oft mit den Flächen des Leucitoeders an den Ecken; unvollkommen spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 2,1 bis 2,2. Weicher als Feldspath. Wasserhell. — Wird vor dem Löthrohr unter Wasserverlust milchweiss, bei stärkerer Hitze wieder klar, und schmilzt dann ruhig zu klarem Glas. Leicht durch Salzsäure zersetzbar unter Abscheidung schleimiger Kieselerde; nach dem Glühen schwieriger.

[Dieselbe Zusammensetzung hat der Eudnophit. X-System 2 u. 2gliedrig. Spec. Gew. 2,27. Verhält sich vor dem Löthrohr wie der Analzim. Wird von Salzsäure unter Gallertbildung zersetzt. — Die Verbindung $\text{NaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3$, $3 \text{SiO}^2 + 2 \text{Aq}$ ist also dimorph. WEIBYE (Pogg. 79, 303). L.]

	At.	Analzim.		H. ROSK. Fassa.	CONNELL. Kilpatrick.	AWDEKJEW. Brevig.	WEIBYE. Eudnophit.
NaO	1	31,2	13,59	13,53	13,71	14,23	14,06
Al^2O^3	1	51,4	22,89	22,99	22,23	23,55	23,35
SiO^2	4	124	55,21	55,12	55,07	55,16	54,99
HO	2	18	8,01	8,27	8,22	8,26	8,22
	1	224,6	100,00	99,91	99,23	101,20	100,62 L.]

4. *Ledererit.* — $1 \text{CaO}, 1 \text{Al}^2\text{O}^3, 4 \text{SiO}^2, 2 \text{Aq} = \text{CaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{SiO}^2 + 2 \text{Aq}$; doch ist $\frac{1}{3}$ des Kalks durch Natron vertreten; auch ist phosphorsaurer Kalk beigemischt, von dem unentschieden bleibt, ob er wesentlich ist oder nicht. — X-System 6gliedrig. Fig. 137 p : r = 130° . Spec. Gew. 2,169; von der Härte des Feldspaths. Wasserhell. JACKSON. Wird vor dem Löthrohr undurchsichtig, und gibt dann einen weissen Schmelz, der beim längeren Blasen mehr glasig wird; gibt mit kohlensaurem Natron unter Aufbrausen einen weissen Schmelz. Wird durch Salzsäure völlig zersetzt. HAYES (Sill. amer. J. 25, 78).

	At.	Ledererit.		HAYES.	Vom Cap Blomidon. Ohne $3 \text{CaO}, \text{PO}^5$.
NaO	1	31,2	4,67	3,94	4,33
CaO	2	56	8,39	7,38	8,10
Fe^2O^3	.	.	.	0,14	0,15
Al^2O^3	3	154,2	23,10	21,48	23,60
SiO^2	12	372	55,75	49,47	54,37
HO	6	54	8,09	8,58	9,44
$3 \text{CaO}, \text{PO}^5$	.	.	.	7,58	.
	1	667,4	100,00	98,57	100,00

[413] 5. *Caporcianit?* — $1 \text{CaO}, 1 \text{Al}^2\text{O}^3, 4 \text{SiO}^2, 3 \text{Aq}$. — Schwillt vor dem Löthrohr wenig auf, und schmilzt dann sogleich. ANDERSON (N. Edinb. Phil. J. 34, 21). [Gehört vielleicht zum Lomonit].

	At.	Caporcianit		ANDERSON.
KO	.	.	.	1,1
NaO	.	.	.	0,2
CaO	1	28	12,15	11,3
MgO	.	.	.	0,4
Fe^2O^3	.	.	.	0,1
Al^2O^3	1	51,4	22,31	21,7
SiO^2	4	124	53,82	52,8
HO	3	27	11,72	13,1
	1	230,4	100,00	100,7

6. *Lomonit.* — $1 \text{CaO}, 1 \text{Al}^2\text{O}^3, 4 \text{SiO}^2, 4 \text{Aq} = \text{CaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{SiO}^2 + 4 \text{Aq}$. — X-System nach HAUY 2 und 2gliedrig; Fig. 65 nebst m-Fläche; u' : u = $98^\circ 12'$; l : t = $121^\circ 29'$. Nach W. PHILLIPS 2 und 1gliedrig; Grundform: Fig. 81; l : u' oder u = $86^\circ 15'$; u' : u = $113^\circ 30'$. Spec. Gew. 2,3; weicher als Kaikspath. Wasserhell. Schwillt an der Luft langsam zu einer undurchsichtigen zerreiblichen Masse an; sogleich vor dem Löthrohr, worauf er einen weissen Schmelz gibt, der in stärkerer Hitze durchscheinend wird. Löst sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte.

	At.	Lomonit.		DUFRENOY. Phillipsburg.	CONNELL. Snizort.
CaO	1	28	11,28	11,71	10,62
Al^2O^3	1	51,4	21,47	21,12	21,14
SiO^2	4	124	51,80	51,98	52,04
HO	4	36	15,45	15,05	14,92
	1	239,4	100,00	99,86	98,72

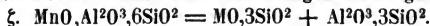
7. *Chabasit*. — $1(\text{KO};\text{NaO};\text{CaO}), 1\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, 6\text{Aq} = (\text{KO};\text{NaO};\text{CaO}), \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2 + 6\text{Aq}$. — Der an Kalk reichere: *gewöhnlicher* oder *Kalk-Chabasit*; der an Natron reichere: *Gmelinit*, *unächter Sarkolith*, *Hydrolith* oder *Natron-Chabasit*. — X-System 3 und 3gliedrig; Grundform stumpfes Rhomboeder; Fig. 141 u. 143 nebst σ -Fläche; $r^3 : r^5 = 93^\circ 48'$; $r' : r^3 = 86^\circ 12'$; unvollkommen spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 2,0 bis 2,1. Weicher als Apatit. Wasserhell. Krümmt sich vor dem Löthrohr und schmilzt zu einem blasigen, wenig durchscheinenden Schmelz. Wird als Pulver durch Salzsäure völlig zersetzt, der Kalkchabasit schwieriger, unter Abscheidung schleimiger Kieselerde, der Natronchabasit leichter, unter Bildung einer Kieselgallerte.

RAMMELSBERG. CONNELL.					
	At.	Natronchabasit.		Glenarm.	
KO .	.	.	.	1,73	0,39
NaO	2	62,4	8,02	7,20	3,85
CaO	1	28	3,59	3,78	6,13
Fe ² O ³	.	.	.	.	0,11
Al ² O ³	3	154,2	19,80	20,63	18,05
SiO ²	12	372	47,78	46,48	48,56
HO	18	162	20,81	20,41	21,66
	1	778,6	100,00	100,23	98,75

[414] BERZELIUS. HOFFMANN.						
	At.	Kalkchabasit.		Farße.	Aufsig.	Fassa.
KO .	.	.	.	0,41	0,21	0,28
NaO	1	31,2	3,02	2,75	1,54	0,56
CaO	3	84	8,13	8,35	9,65	10,22
MgO	.	.	.	0,40	.	.
Al ² O ³	4	205,6	19,91	20,00	19,27	19,52
SiO ²	16	496	48,03	48,00	48,18	48,63
HO	24	216	20,91	19,30	21,10	20,70
	1	1032,8	100,00	99,21	99,95	99,91

Mancher Kalkchabasit scheint statt 4 At. Kieselerde $4\frac{1}{2}$ zu enthalten, was BERZELIUS von beigemengtem Quarz ableitet. Ob der *Leyn*, welcher im Gegentheil weniger Kieselerde hält, zum Kalkchabasit gehört, ist noch streitig.

[GRNTH (Ann. Pharm. 66, 270) findet in einer Varietät von Annerode bei Gießen 47 Proc. SiO², 19,71 Al²O³, 0,15 Fe²O³, 10,63 CaO, 0,65 NaO, 0,33 KO und 22,29 Wasser. Hieraus leitet er die Formel ab: 3(CaO, NaO, KO)3Al²O³, 4SiO², 18 Aq. — Nach ENGLHARD werden außer den 18 Atomen Wasser noch 3 At. bei 100° und bei einer höheren Temperatur zuerst 12 At. ausgetrieben. Die 3 letzten At. sind in einer festeren Verbindung als die übrigen enthalten. W.]



1. *Feldspath*, *Katfeldspath*, *Orthoklas*. — $\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{SiO}^2 = \text{KO}, 3\text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2$. — X-System 2 und 1gliedrig. Fig. 81, 82 und viele andere Gestalten, namentlich mit α - und β -Flächen; $i : t = 90^\circ$; $u : u = 118^\circ 48,6'$; $u : t = 120^\circ 35,7'$; $\alpha : \alpha = 90^\circ 6,9'$ (90° G. Rose). KUPFFER. Leicht spaltbar nach i und t , unvollkommen nach u . Spec. Gew. 2,496 bis 2,601, um so größer, je mehr das Kali durch Natron und Kalk vertreten ist. Weicher als Quarz, härter als Apatit; gibt am Stahl schwache Funken. Wasserhell. Sehr schwierig zu blasigem trübem Glas schmelzbar; löst sich in Borax langsam zu einem klaren Glase; löst sich als Pulver sehr schwer und unter Abscheidung eines Kiesel-skelettes in Phosphorsalz zu einem beim Erkalten opallsirenden Glase; gibt mit kohlensaurem Natron langsam und unter Brausen ein strengflüssiges klares blasiges Glas; färbt sich mit Kobaltlösung nur an den geschmolzenen Kanten blau. BERZELIUS.

Feldspath mit gleich viel weißem Marmor im Kohlentiegel im Essenfeuer zusammengeschmolzen, liefert ein wasserhelles Glas, leicht in Säuren löslich, welches auf 64,1 Th. Kieselerde bloß 5,9 Th. Kali enthält; also haben sich $\frac{2}{3}$ des Kali's verflüchtigt. BERTHIER. — Der gepulverte Feldspath löst sich nur schwierig und einem geringen Theile nach in erhitzter Salzsäure. G. ROSE. — Glüht

man gellinde Feldspathpulver mit Kalk und lässt Wasser einwirken, oder kocht für sich geglühtes Feldspathpulver mit Kalkmilch, so tritt er an das Wasser sein Kali ab, an dessen Stelle der Kalk tritt. FUCHS, ZIEGL. — Feines Feldspathpulver wird bei 100° durch Wasser nicht merklich zersetzt; bei 125° im Papin'schen Digestor macht er das Wasser schwach, bei 150° stark alkalisch, und noch stärker bei 220°. Wahrscheinlich löst sich hierbei: $\text{KO}, 4\text{SiO}_2$, und es ist derselbe Process, wie bei der langsamen Verwitterung, durch welche der Feldspath umgewandelt wird; indem nämlich der Feldspath = $\text{KO}, \text{Al}^2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ an das Wasser $\text{KO}, 4\text{SiO}_2$ abgibt, so bleibt $\text{Al}^2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$, welches mit 2 Aq Thon bildet. FORCHHAMMER (Pogg. 35, 353).

	At.	Kalifeldspath.		A B I C H. G. ROSE.			A B I C H.		
				a	b	c	d	e	f
KO	1	47,2	16,59	13,99	14,02	14,73	9,12	8,27	6,68
NaO	.	.	.	1,01	1,25	Spur	3,49	4,10	2,86
CaO	.	.	.	1,34	0,34	0,60	1,23	1,23	3,16
MgO	.	.	.	.	.	.	1,03	1,20	1,40
MnO	.	.	.	.	.	.	0,13	.	.
Fe^2O_3	.	.	.	Spur	Spur	.	0,33	0,81	2,41
Al^2O_3	1	51,4	18,06	17,97	18,57	19,15	18,64	17,36	15,72
SiO_2	6	186	65,35	65,69	65,72	65,52	65,00	66,73	67,87
	1	284,6	100,00	100,00	100,00	100,00	99,49	99,00	100,10

[415] a ist Adular vom St. Gotthard; — b gemeiner Feldspath von Baveno, von 2,555 spec. Gew.; — c glasiger Feldspath vom Vesuv; — d derselbe aus der Lava des Arso, von 2,6012 spec. Gew.; — e derselbe vom Epomeo, von 2,5972 spec. Gew.; — f derselbe aus dem Tuff des Pausilippo, von 2,651 spec. Gewicht. Hiernach ist vorzüglich in dem, in vulkanischen Gebilden vorkommenden glasigen Feldspath ein Theil des Kali's durch Natron, Kalk und Bittererde vertreten. BREITHAUPTS Valencianit und Mikroklin haben völlig die Zusammensetzung des Feldspaths.

Künstlicher Feldspath von der Krystallform und der Zusammensetzung des natürlichen zeigte sich an der Vorwand eines Schachtofens, in welchem Kupfererze verschmolzen werden. KERSTEN, HIRNE (Pogg. 33, 336; 34, 531). — Schmelzt man Feldspath, oder seine Bestandtheile, so erhält man auch bei sehr langsamem Abkühlen keine Krystalle, sondern ein Glas. MITSCHERLICH.

2. Albit, Natronfeldspath. — $1\text{NaO}, 1\text{Al}^2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2 = \text{NaO}, 3\text{SiO}_2 + \text{Al}^2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$. Ist ein Theil des Natrons durch Kali vertreten, so entspringt der Periklin und Kali-Albit. — X-System 1 und 1gliedrig. Grundform Fig. 121; dazu vorzüglich Fläche z, als Abstumpfung der scharfen Seitenkanten zwischen u und v; $y : u = 93^\circ 36'$; $y : v = 115^\circ 5'$; $u : v = 117^\circ 55'$; $u : z = 119^\circ 52'$; $v : z = 122^\circ 15'$; spaltbar nach y, u und v, am besten nach y. Fast bloß in Zwillingsskrystallen vorkommend. G. ROSE. Spec. Gew. des Albits 2,614, des Periklins 2,641, des Kallialbits 2,622. ABICH. Dem Feldspath sehr ähnlich. — Der Albit verhält sich vor dem Löthrohr wie Feldspath, färbt jedoch die Flamme deutlicher gelb; der Periklin schmilzt leichter. Unzersetzbar durch wässrige Säuren und Alkalien.

EGGERTZ. STROMEYER. G. ROSE. THAULOW.

	At.	Albit.	Finbo.	Chesterfield.	Arendal.	St. Gotthard.
NaO	1	31,2	11,62	10,50	9,06	9,12
CaO	.	.	.	0,55	0,24	0,68
Fe^2O_3	.	.	.	.	0,11	0,28
Al^2O_3	1	51,4	19,13	18,45	19,80	19,30
SiO_2	6	186	69,25	70,48	70,68	68,46
	1	268,6	100,00	99,98	99,89	97,84
						100,10

Der von THAULOW analysirte Albit galt als Periklin. Der von C. GMELIN analysirte Periklin von ZÖBLITZ ist ungefähr: $1\text{KO}, 6\text{NaO}$ (Summa 7), $7\text{Al}^2\text{O}_3, 42\text{SiO}_2$; und der von ABICH analysirte von der Insel Pentellaria: $2\text{KO}, 10\text{NaO}, 2\text{CaO}, 1\text{MgO}$ (Summa 15), $15\text{Al}^2\text{O}_3, 90\text{SiO}_2$. — Der von ABICH analysirte Kallialbit

aus dem Trachyt des Drachenfels ist: $2 \text{ KO}, 5 \text{ NaO}, 2 \text{ CaO}$ (Summa 9), $9 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 54 SiO_2 .

3. *Epistilbit*. — $1 \text{ CaO}, 1 \text{ Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ SiO}_2, 5 \text{ Aq} = \text{CaO}, 3 \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ Aq}$. — X-System 2 und 2gliedrig. Fig. 64, ohne l-Fläche. $u' : u = 135^\circ 10'$; $a : u = 96^\circ 6'$. Leicht spaltbar nach der scharfen Seitenkante (t-Fläche). Spec. Gew. 2,25; Härte zwischen Feldspath und Apatit. Wasserhell. Gibt beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen Wasser; gibt vor dem Löthrohr unter Aufschwellen einen sehr blasigen, nicht zur Kugel fließenden Schmelz; gibt mit Borax und mit Phosphorsalz ein klares Glas, mit letzterem neben einem Kieselskelett; gibt mit kohlensaurem Natron ein klares blasiges Glas; gibt mit Kobaltlösung einen blauen Schmelz. Löst sich in concentrirter Salzsäure unter Abscheidung der Kieselerde als körniges Pulver; nach dem Glühen völlig unlöslich. G. Rosk.

[416]

	At.	<i>Epistilbit</i> .	G. Rosk.
NaO	.	.	1,78
CaO	1	28	9,02
Al ₂ O ₃	1	51,4	16,56
SiO ₂	6	186	59,92
HO	5	45	14,50
	1	310,4	100,00
			99,93

4. *Stilbit, Desmin*. — $1 \text{ CaO}, 1 \text{ Al}_2\text{O}_3, 6 \text{ SiO}_2, 6 \text{ Aq} = \text{CaO}, 3 \text{ SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ Aq}$. — X-System 2 und 2gliedrig (oder 2 und 1gliedrig?). Gerade rechteckig Säule mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten Flächen zugespitzt; also m-, t-, a- und p-Flächen. $p : a = 133^\circ 3'$; $a : m = 123^\circ 53'$; $a : t = 118^\circ 14'$; $a : a = 123^\circ 32'$ und $112^\circ 14'$. Sehr leicht spaltbar nach m. Spec. Gew. 2,16; von der Härte des Flussspathes. Wasserhell, auf den m-Flächen lebhaft perlglänzend. — Bläht sich vor dem Löthrohr stark auf, und schmilzt schwierig zu blasigem Glase. Wird durch concentrirte Salzsäure langsam aber völlig zersetzt, unter Abscheidung der Kieselerde als schleimiges Pulver.

	At.	<i>Stilbit</i> .	HISINGER. Island.	Moss. Faröe.
KO	.	.	.	0,32
NaO	.	.	.	1,11
CaO	1	28	9,20	7,74
Al ₂ O ₃	1	51,4	16,09	16,44
SiO ₂	6	186	58,23	57,18
HO	6	54	16,40	17,79
	1	319,4	100,00	99,70
				100,58

[η . $\text{MO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{SiO}_2 = \text{MO}, 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_3$.

Bauilit. — $1 (\text{KO; NaO; CaO}), 1 \text{ Al}_2\text{O}_3, 12\text{SiO}_2 = \text{KO}, 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$. X-System 2 u. 1gliedrig. Schmilzt vor dem Löthrohr schwer zu durchsichtigem Glase. Spec. Gew. = 2,65. Von Salzsäure nicht angegriffen.

	Bauilit.	Genth.
KO	1	47,2
NaO	.	10,04
CaO	.	4,92
Al ₂ O ₃	1	2,26
SiO ₂	12	1,20
		10,92
		11,71
		80,23
	470,6	100,00
		100,32

i. 3 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.

a. *Oligoklas, Natronspodumen*. — $3 \text{ NaO}, 4 \text{ Al}_2\text{O}_3, 16 \text{ SiO}_2 = (3 \text{ NaO}, 4 \text{ SiO}_2) + 4 (\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2)$. — Ein Theil des Natrons ist durch Kali, Kalk und Bittererde vertreten. — X-System 1 und 1gliedrig. Spec. Gew. 2,668. Dem Feldspath ähnlich. Schmilzt viel leichter, als Feldspath, zu einem wasserhellen Glase. Wird durch Säuren nicht zersetzt.

[Der Loxoklas BREITHAUPTS, der im X-System mit dem Kalifeldspath übereinstimmt, unterscheidet sich chemisch nicht vom Oligoklas. L.]

	At.	Oligoklas		BERZELIUS. LAURENT.		HAGEN.	PLATTNER.
				Ytterby.	Arriège.	Arendal.	Loxoklas.
KO	.	.	.	0,38	.	2,19	3,03
NaO	3	93,6	11,77	9,67	8,9	9,37	8,76
CaO	.	.	.	3,18	3,0	2,44	3,22
MgO	.	.	.	0,80	0,2	0,77	.
Al ² O ³	4	205,6	25,86	23,80	24,6	23,09	20,29
SiO ²	16	496	62,37	61,55	62,6	63,51	63,50
Fe ² O ³	.	.	.	.	0,1	.	0,67
	1	795,2	100,00	99,38	99,4	101,37	99,47 L.]

Noch genauer entspricht den meisten Analysen das Verhältniss: 4NaO, 5Al²O³, 21SiO²; einigen, wie denen von ROSALES und BODEMANN, entspricht auch: 1NaO, 1Al²O³, 5SiO², doch fehlt es hierfür meistens etwas an der stärkeren Basis. Am wahrscheinlichsten ist das Verhältniss: 3NaO, 4Al²O³, 15SiO², weil dieses auch beim Spodumen vorkommt, und weil hierin genau halb so viel At. SiO² enthalten sind, als im Petalit. Weitere Analysen möglichst reiner Stücke werden die Frage entscheiden. — [Zahlreiche spätere Analysen (vgl. RAMMELSBERGS *Handwörterb. Suppl.* 1 bis 4) haben erwiesen, dass im Oligoklas das Sauerstoffverhältniss von MO : Al²O³ : SiO² = 1 : 3 : 9 ist, dass seine Zusammensetzung demnach 2(Na; CaO; MgO), 2Al²O³, 9SiO² = 2NaO, 3SiO² + 2(Al²O³, 3SiO²) ist. L.]

β. *Spodumen, Triphan.* — Entweder 3LiO, 4Al²O³, 15SiO² = 3(LiO, SiO²) + 4Al²O³, 3(SiO²); — oder 3LiO, 4Al²O³, 16SiO² = 3LiO, 4SiO² + 4(Al²O³, 3SiO²). Ein Theil des Lithons durch Natron vertreten. — [417] Krystallmassen mit 2 verschiedenen deutlichen Blätterdurchgängen, die sich unter 150° schneiden. Spec. Gew. 3,2; härter als Feldspath. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, färbt die Flamme schwach und vorübergehend purpurroth, und schmilzt ziemlich leicht zu einem fast wasserhellen Glase. Gibt mit Kobaltlösung blaues Glas. Färbt, als feines Pulver mit Flusspath und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt, die Löthrohrflamme lebhafter roth. Nicht durch Säuren zersetzbar. — Der Spodumen, für sich im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, gibt ein den Säuren widerstehendes Glas; mit gleichviel kohlensaurem Kalk liefert er, ohne dass Lithon verdampft, ein wasserhelles, völlig durch Säuren zersetzbares Glas. BREITHEN.

	At.	Spodumen.		STROMEYER. REGNAULT.		HAGEN.
NaO	.	.	.	.	.	2,68
LiO	3	43,2	6,05	5,63	6,76	3,84
Mn ² O ³	.	.	.	0,20	.	.
Fe ² O ³	.	.	.	0,79	2,83	0,32
Al ² O ³	4	205,6	28,80	28,78	25,34	27,02
SiO ²	15	465	65,15	63,29	65,30	66,14
HO	.	.	.	0,77	.	.
	1	713,8	100,00	99,46	100,23	100,00

Bei der Annahme: 3LiO, 4Al²O³, 16SiO² gibt die Berechnung: 5,8 Lithon, 27,6 Alaunerde, 66,6 Kieselerde. [Der amerikanische Spodumen hat nach DANA das X-System des Augits und ist nach den Analysen von BRUSH 1(LiO; NaO; CaO;) 1Al²O³, 4SiO² = LiO, SiO² + Al²O³, 3SiO², würde sich also an den Leucit und Andesin anreihen. L.]

γ. *Petalit.* — 1NaO, 2LiO, 4Al²O³, 30SiO² = NaO, 2SiO² + 2(LiO, 2SiO²) + 4Al²O³, 6SiO². — X-System, wie es scheint, 1 und 1gliedrig. Zeigt einen mehr und einen weniger vollkommenen Blätterdurchgang, sich unter 141½° schneidend. Spec. Gew. 2,4 bis 2,44; wenig härter als Feldspath. Diesem im Aeussern ähnlich. — Schmilzt jedoch leicht und ruhig zu einem trüben, etwas blasigen Glase; färbt dabei die Löthrohrflamme roth, besonders, wenn sein Pulver mit Flusspath und zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt ist. Auch nach dem Glühen nicht durch Salz- oder Schwefel-Säure zersetzbar.

	At.	Petalit.		HAGEN.	C. Gmelin.	ARVEDSON.
NaO	1	31,2	2,61	2,30	5,16	
LiO	2	28,8	2,41	2,96		5,76
CaO	.	.	.	.	0,32	.
Al ² O ³	4	205,6	17,19	17,20	17,41	17,22
SiO ²	30	930	77,79	77,81	74,17	79,21
HO	.	.	.	.	2,17	.
	1	1195,6	100,00	100,00	99,23	102,19

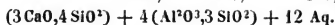
[BREITHAUP (Pogg. 69, 441) beschreibt ein lithonhaltiges Mineral, das im Aeußern dem Sulbit oder Heulandit sehr ähnlich ist. Er gab ihm den Namen *Zygodit* von $\zeta\gamma\gamma\alpha\delta\eta\nu$ (paarweise). Es fand sich bei Andreasberg (Zellerfeld?) im Harz mit Quarz und sehr kleinen rhomboedrischen Chabasitkrystallen. Glasglänzend, auf den Spaltungsflächen zwischen glas- und perlglänzend; röthlich- und gelblich-weiß, zuweilen wenig durchscheinend, undurchsichtig und trübe. Die Grundform ist eine rhombische Säule von ungefähr 136° und 44° . Hat einen deutlichen Blätterdurchgang. Der Bruch ist uneben, Härte 7 bis $7\frac{1}{2}$, etwas größer als beim Skapolith. Enthält Lithon, Thonerde und Kieselerde, deren Verhältnisse noch nicht ermittelt sind; chemisch steht er dem Petalith und Kastor nahe. W.]

δ. Gismondin, Zeagonit. — $1 \text{ KO}, 2 \text{ CaO}, 4 \text{ Al}^{2}\text{O}^{3}, 11 \text{ SiO}^{2}, 15 \text{ Aq} = \text{KO}, \text{SiO}^{2} + 2 (\text{CaO}, \text{SiO}^{2}) + 4 (\text{Al}^{2}\text{O}^{3}, 2 \text{ SiO}^{2}) + 15 \text{ Aq}$. — Dem Harmotom in der Krystallform ähnlich. Spec. Gew. 2,18. Löst sich leicht und vollständig in Salzsäure, und gibt beim Abdampfen Kieselgallerte.

	At.	Gismondin.		V. KOBELL.
KO	1	47,2	6,02	6,28
CaO	2	56	7,13	7,60
Al ² O ³	4	205,6	26,20	25,77
SiO ²	11	341	43,45	42,72
HO	15	135	17,20	17,66
	1	784,8	100,00	100,03

ε. Leonhardit. — X-System 2 und 1gliedrig. Fig. 91; $u : u' = 83^\circ 30'$; $l : u = 114^\circ$; leicht spaltbar nach u , undeutlich nach l . Durchscheinend, [418] weiß, perlglänzend. — Verwittert an der Luft; entwickelt beim Erhitzen viel Wasser und blättert sich auf; schmilzt unter Aufschäumen zu weißem Schmelz; gibt mit Borax klares Glas. Löst sich leicht in Salzsäure. BLUM (Pseudomorphosen 104).

	At.		DELFFS.
CaO	3	84	9,40
Al ² O ³	4	205,6	23,01
SiO ²	16	496	55,51
HO	12	108	12,08
	1	893,6	100,00



ζ. Harmotom, Kreuzstein. — X-System 2 und 2gliederig. Rectanguläre Säule (t - und m -Flächen) mit 4 auf die Seitenkanten gesetzten a -Flächen zugespitzt; nach t (der schmalen Seitenfläche) leichter, nach m minder vollkommen spaltbar; meistens kreuzförmig in einander gewachsen. Härter als Flussspath. — Schmilzt vor dem Löthrohr unter Wasserverlust zu klarem Glase.

1. Kali-Harmotom, Kalk-Harmotom oder Philippsit. — $1 \text{ KO}, 2 \text{ CaO}, 4 \text{ Al}^{2}\text{O}^{3}, 15 \text{ SiO}^{2}, 18 \text{ Aq} = \text{KO}, \text{SiO}^{2} + 2 (\text{CaO}, \text{SiO}^{2}) + 4 (\text{Al}^{2}\text{O}^{3}, 3 \text{ SiO}^{2}) + 18 \text{ Aq}$. — Spec. Gew. 2,16 bis 2,17. — Bläht sich vor dem Löthrohr unter Wasserverlust etwas auf und schmilzt zu einem durchscheinenden Glase. Durch Salzsäure leicht und völlig zersetzbar unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde.

	At.	WERNEKINK, L.G.MELIN.		KÖHLER.	
		Kaliharmotom.	Annerode. Marburg.	Marburg.	Cassel.
KO	1	47,2	5,04	6,41	3,89
BaO				0,46	
CaO	2	56	5,99	6,26	7,22
Fe ² O ³			0,41	0,99	
Al ² O ³	4	205,6	21,97	21,76	23,33
SiO ²	15	465	48,69	48,51	48,22
HO	18	162	17,31	17,23	17,56
1		935,8	100,00	100,33	100,22

2. *Baryt-Harmotom.* — 3 BaO, 4 Al²O³, 18 SiO², 18 Aq = 3 (BaO, 2 SiO²) + 4 (Al²O³, 3 SiO²) + 18 Aq. — Spec. Gew. 2,40 bis 2,43. — Wird als feines Pulver durch Salzsäure schwierig, aber völlig zersetzt, unter Abscheidung pulveriger Kieselerde.

	At.	RAMMELSBERG.		KÖHLER.	
		Barytharmotom.	Andreasberg.	Strontian.	Oberstein.
KO u. NaO				1,72	1,10
BaO	3	229,8	19,89	20,85	19,12
CaO				0,10	
Fe ² O ³				0,24	1,10
Al ² O ³	4	205,6	17,79	15,24	16,54
SiO ²	18	558	48,29	47,04	46,65
HO	18	162	14,03	14,92	15,25
1		1155,4	100,00	100,27	99,76

3. *Brewsterit.* — 3 (BaO; SrO; CaO), 4 Al²O³, 18 SiO², 15 Aq = 3 [(BaO; SrO; CaO), 2 SiO²] + 4 (Al²O³, 3 SiO²) + 15 Aq. — X-System 2 u. 1glliedrig. Grundform Fig. 81. Mit den Flächen α , u, u', t und andern Seitenflächen; Kante zwischen α und α : Kante zwischen u' und u = 93° 40'; α : t = 93° 30'; u': u = 131°, u: t = 114° 30'; spaltbar nach t. BROOKE. Spec. Gew. 2,12 bis 2,2. BREWSTER. Wasserhell. — Wird nach CONNELL durch Salzsäure nur unvollständig zersetzt.

[419]	At.	Brewsterit.		CONNELL.
				Strontian.
NaO				Spur
BaO	2	153,2	7,18	6,75
SrO	3	156	7,31	8,32
CaO	1	28	1,31	1,35
Fe ² O ³				0,29
Al ² O ³	8	411,2	19,26	17,49
SiO ²	36	1116	52,29	53,67
HO	30	270	12,65	12,58
1		2134,4	100,00	100,45

4. *Heulandit, Blätterzeolith.* — 3 CaO, 4 Al²O³, 21 SiO², 20 Aq = 3 (CaO, 3 SiO²) + 4 (Al²O³, 3 SiO²) + 20 Aq. — Grundform: gerade rhomboidische Säule; u': u = 129° 50'. Dem Stilbit ähnlich. Wird leicht durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung der Kieselerde als schleimiges Pulver.

	At.	Heulandit.		RAMMELSBERG. WALMSTEDT. THOMSON.	
CaO	3	84	7,49	7,2	7,13
Fe ² O ³					0,20
Al ² O ³	4	205,6	18,35	17,6	17,08
SiO ²	21	651	58,09	58,2	60,07
HO	20	180	16,07	16,0	15,10
1		1120,6	100,00	99,0	99,58

[K. 2 At. stärkere Base auf 3 At. Alaunerde. Diphanit. — 2(2 MO, SiO²) + 3 (2 Al²O³) + 4 HO (JEWELLINOFF) oder 2 MO, SiO² + 3 (Al²O³, SiO²) + 2 HO (NAUMANN). Findet sich in den Smaragdgruben des Ural mit Smaragd, Chryso-

beryll und Phenakit auf einem braunen Glimmerschiefer. Bildet regelmässig sechsseitige Säulen mit einem deutlichen Blätterdurchgang rechtwinklig auf die Hauptaxe. Die Säulen erscheinen blau, glasglänzend und durchsichtig auf den Seitenflächen, auf den Spaltungsflächen dagegen weiß, perlglänzend und in mächtig dicken Platten undurchsichtig. Von dieser Eigenthümlichkeit ist der Name abgeleitet (δ und $\Phi\alpha\eta\alpha\kappa\iota$). Härte 5 bis 5,5; Spec. Gew. = 3,04 bis 3,07; sehr spröde. Beim Erhitzen wird er dunkler, bekommt einen brandigen Geruch, und gibt Wasser aus. Vor dem Löthrohr wird er trübe, schwillt an, blättert sich auf und schmilzt zu einem glatten Schmelz. Mit Borax und Phosphorsalz gibt er leicht ein klares Glas, das beim Erkalten eine gelbliche Farbe annimmt, im Phosphorsalz bleibt ein Kieseiskelett zurück. Mit einer geringen Menge Soda gibt er ein blasiges Glas, das an der Oberfläche dunkel ist; mit einer größeren Menge einen schwach durch Mangan gefärbten Schmelz.

	At.	Diphanit.	JEWREINOFF.
CaO	4	89,6	13,11
FeO		21,6	3,04
MnO		7,2	1,13
Al ² O ³	6	308,4	44,33
SiO ³	5	232,5	33,21
HO	4	36,0	5,18
	1	695,3	100,00
			99,87 W.

1. 1 At. stärkere Basis auf 2 bis 2½ At. Alauerde.

[*Emerylith.* — 1 (CaO; MgO; NaO; KO), 2Al²O³, 2SiO², 1Aq. = CaO, SiO² + 2Al²O³, SiO² + 1Aq. Perlglänzende Blättchen. Spec. Gew. 2,8 bis 3,09. Vor dem Löthrohr schwer schmelzbar. Von Säuren nicht angegriffen.

	Emerylith.	GRAW.	SILLIMAN d. j.
		Village Green.	Unconville. Nordcarolina.
KO	.	0,54	0,85
NaO	.	2,23	1,62
CaO	1	10,87	11,31
MgO	.	0,92	0,62
Al ² O ³	2	50,85	51,40
SiO ²	2	30,75	30,18
FH	.	.	2,03
HO	1	4,48	4,52
	201,8	100,00	100,66
			100,10
			100,55 L.]

[*Kastor und Pollux.* — 2 neue einander nahe verwandte Minerale, die BRÜTHAUPt entdeckt und PLATTNER näher untersucht hat. (Pogg. 69, 436 u. 443.) Finden sich im Granit der Insel Elba. — *Kastor* LiO, 3SiO³ + 2 (Al²O³, 3SiO³) (PLATTNER) oder 2 (Al²O³, 6SiO³) + LiO, 2SiO² (NAUMANN). Ausgezeichnet glasglänzend, farblos, durchscheinend. X-System 2 und 1gledrig; die Grundform ist noch nicht beobachtet. Härte 8¼ bis 8½, etwas größer als Adular. Spec. Gew. = 2,39. In der Richtung seiner beiden Blätterdurchgänge, in Härte und spec. Gewicht dem Petalit etwas ähnlich. In der Glasröhre erhitzt, verändert er sich weder im Aeußern, noch verliert er Wasser. Vor dem Löthrohr schmilzt er in dünnen Blättchen schwer zur durchsichtigen farblosen Kugel. In fein vertheiltem Zustande mit Kobaltdlösung befeuchtet, wird er auf Kohle in der äußern Flamme nach dem vollkommenen Schmelzen blau. Von Salzsäure wird er kaum angegriffen. — *Pollux.* 3 (KO, SiO³) + 3 (NaO, SiO³) + 3 (Al²O³, SiO³) + 2HO (PLATTNER) oder Al²O³, 3SiO² + KO, SiO² + NaO, SiO² + HO (NAUMANN). In Glanz und den übrigen physikalischen Eigenschaften mit dem Kastor übereinstimmend. Seine Krystalle sind sehr unvollkommen und gleichen denen des Kastor, nur dass die Ecken weniger scharf und oft sogar rund wie Hyalith sind. Muschlicher Bruch. Blätterdurchgänge kaum wahrzunehmen. Beim Erhitzen in der Glasröhre gibt er Wasser aus und verliert seine Durchsichtigkeit, so dass er nach dem Erkalten opalisirt. Vor dem Löthrohr wird er weiß und schmilzt in dünnen Splittern an den Kanten zu einem blasigen Schmelz; die Flamme färbt sich dabei röthlich gelb. Löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz, indem ein durchsichtiges Glas entsteht, wie beim Kastor. Mit kohlen saurem Natron braust

es auf und bildet eine durchsichtige Kugel, die, mit mehr Soda zusammengesmolzen, sich fast gänzlich in die Kohle zieht und nur eine kleine trübe Perle zurücklässt, die, auf gleiche Weise behandelt, ganz verschwindet. — Salzsäure zersetzt ihn vollständig beim Erwärmen, indem sich pulverförmige Kieselsäure scheidet.

	At.	Kastor. *)	PLATTNER.	At.	Pollux.	PLATTNER.
KO	.	.	.	3	141,6	17,20
NaO	.	.	.	3	93,6	11,39
LO	1	14	2,71			10,47
Al ² O ³	2	102,8	19,29	3	154,2	16,39
Fe ² O ³	.	.	0,61	.	.	0,86
SiO ³	9	418,5	78,00	9	418,5	50,49
HO	.	.	.	2	18,0	2,19
		535,3	100,00		825,9	100,00
			100,24			92,75

Die Ursache des Verlustes in der Analyse des Pollux konnte PLATTNER nicht ermitteln, da er weder Fluor noch Chlor auffand. (Eine Wiederholung der Analyse war wegen der geringen Menge des Materials unmöglich.) Der Pollux enthält von allen bekannten Mineralien die größte Menge Alkalien. W.]

Hierher scheinen zu gehören der *Poonalith*, *Rosellan*, *Polyargit*, *Gigantolith*, *Rosit*, *Onkosin* und der *Pyrophyllit* vom Ural.

III. 1 At. stärkere Basis auf 3 At. Alaunerde.

a. *Zweiaxiger oder Kali-Glimmer*. — X-System 2 u. 1gliedrig; schief rhombische und 6seitige kurze Säulen; u: u' = 119 bis 120°; sehr leicht nach i in dünne, elastische Blättchen spaltbar. Spec. Gew. 2,8 bis 3,0; Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Durchsichtig, im polarisirten Lichte 2axig; farblos oder hellgefärbt; metallisch perlglänzend. — Wird, wenn er reicher an Fluor ist, durch Glühen matt; entwickelt wenig Wasser und meistens auch Flusssäure; schmilzt sehr verschieden leicht zu einem trüben Glase oder weissen Schmelz. BERZELIUS. Weder durch Salz- noch durch Schwefel-Säure zersetzbar.

Die Formel scheint im Allgemeinen zu sein: $KO, 3Al_2O_3, 6SiO_2 = (KO, 3SiO_2) + 3(Al_2O_3, SiO_2)$. Doch ist ein Theil des Kali's durch Kalk, Manganoxydul und Eisenoxydul, und ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd vertreten. Auch hält der Glimmer kleine veränderliche Mengen von Fluormetall und Wasser, von welchen unausgemacht bleibt, ob sie wesentlich zur Mischung gehören oder zufällige Beimengungen sind. Zur Begründung der Formel folgen hier die Berechnungen einiger Analysen.

H. ROSE.			
At. Zweiaxiger Glimmer.			
	Utön.	Kimlto.	
KO 5	236,0	10,09	9,60
FeO 1	35,2	1,50	*0,90
Fe ² O ³ 1	78,4	3,35	3,20
Al ² O ³ 17	873,8	37,36	37,20
SiO ² 36	1116,0	47,70	47,50
F—O .	.	.	0,56
HO .	.	.	2,63
1	2339,4	100,00	101,59
			99,53

H. ROSE. SVANBERG.			
At.			
	Brodbo.		
KO] 3	141,6	8,90	8,39
FeO 1	35,2	2,21	*1,40
Fe ² O ³ 1	156,8	9,85	8,65
Al ² O ³ 10	514,0	32,29	31,60
SiO ² 24	744,0	46,75	46,10
F—O .	.	.	1,12
HO .	.	.	1,00
1	1591,6	100,00	98,26
			99,41

*) In der englischen Ausgabe enthält die Berechnung durchaus falsche Zahlen. K. L.

[420]

	At.			H. Rosk.	Fahlun. Ochotzk.
KO	2	94,4	8,02	8,22	8,35
FeO	1	35,2	2,99	*2,11	*2,58
Fe ² O ³	1	78,4	6,66	6,04	4,47
Al ² O ³	8	411,2	34,93	34,52	33,80
SiO ²	18	558,0	47,40	46,22	47,19
F—O	.	.	.	1,09	0,29
HO	.	.	.	0,98	4,07
TiO ²	.	.	.	Spur CuO	0,13
1		1177,2	100,00	99,18	100,88

	At.			SCHAFFHÄUTL.	Fuchsit. Chromglimmer.
KO	20	944,0	10,02	10,75	7,27
NaO	1	31,2	0,33	0,37	1,17
MgO	3	60,0	0,64	0,71	11,58
Cr ² O ³	5	401,0	4,25	3,95	5,91
Fe ² O ³	3	235,2	2,49	1,80	5,72
Al ² O ³	64	3289,6	34,90	34,45	15,15
SiO ²	144	4464,0	47,37	47,95	47,68
CaF	.	.	.	0,78	Spuren
Mn ² O ³	.	.	.	.	1,16
HO	.	.	.	.	2,87
1		9425,0	100,00	100,76	98,51

Die mit einem Stern bezeichneten Zahlen bedeuten bei Rosk's Analysen Mn²O³, bei SVANBERGS MnO. — Im *Fuchsit* oder *Chromglimmer* ist ein Theil der Alaunerde durch Chromoxyd vertreten.

[SCHAFFHÄUTL gibt dem Fuchsit die Formel $38(3\text{KO}, \text{SiO}^3) + 2(3\text{NaO}, \text{SiO}^3) + 360(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3) + 24(\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3) + 18(\text{MgO}, \text{SiO}^3) + 12(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3) + 9\text{CaF}$ — und dem Chromglimmer $4(\text{KO}, \text{SiO}^3) + (\text{NaO}, \text{SiO}^3) + 4(2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3) + 2\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3 + 7(2\text{MgO}, \text{SiO}^2) + 2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3 + \frac{2}{3}\text{M}^2\text{O}^3, \frac{1}{2}\text{SiO}^3 + 8\text{HO}$.

Das Vorkommen des Fuchsit beschreibt SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 46, 325) als zusammenhängend schuppig gleichmäßig geschieferte Massen, die häufig von reinem Quarz begleitet sind. Spec. Gew. = 2,86. Härte zwischen Gyps und Steinsalz, Farbe smaragdgrün, ins Dunkelgelbe. Mit Soda schwillt er vor dem Löthrohr stark an und bildet eine gelbbraune runde Schlacke, die, längere Zeit der Flamme ausgesetzt, eine dunkelgrüne Farbe annimmt, und dem Magnete schwach folgt. Von Borax wird er langsam zu einer klaren Perle aufgelöst, die wegen der Gegenwart des Eisenoxys in der Hitze dunkelgelb ist, aber beim Erkalten eine schöne gelbgrüne Farbe annimmt, die vom Chromgehalt herrührt. Phosphorsalz löst das Mineral leicht auf und bildet nach dem Erkalten ein blau-grünes Glas. Es widersteht, aufser der Flusssäure, der Einwirkung von Säuren. — Der *Chromglimmer* ist dem einaxigen Bittererde-Glimmer sehr ähnlich, hat aber eine dunkler grüne Farbe. — Zwischen den Fingern lässt er sich leicht biegen und zerbröckelt in kleine Stücke: spec. Gew. = 2,75 bei 4°. Vor dem Löthrohr schmilzt er nur in sehr feinen Schuppen, größere Stücke runden sich nur an den Ecken ab. Mit Borax und Phosphorsalz bildet er eine schön smaragdgrüne Perle. Wird von Säuren, namentlich von Salzsäure, vollkommen zersetzt.

SCHAFFHÄUTL hat noch die folgenden 3 Minerale, die dem zweiaxigen Glimmer nahe stehen, untersucht:

Paragonit. (Talkschiefer, verhärteter Talk, Glimmerschiefer). — $24(\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^3) + 9(\text{NaO}, \text{SiO}^3) + (\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3)$. Spec. Gw. = 2,78 bei 4°. Etwas härter als Steinsalz, leicht vom Messer geritzt; von gelblicher oder grünlich weißer Farbe; schimmernd; an den Ecken durchsichtig; etwas fettig anzufühlen. Verändert sich nicht vor dem Löthrohr. Von Borax zum klaren Glase aufgelöst. In Phosphorsalz lässt er ein Kieselskelett. Mit Kobaltlösung blau gefärbt. Von Säuren nicht angegriffen.

Margarodit. (Margarit. Verhärteter Talk.) — $12(3\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^3) + 3(\text{MgO}, 2\text{SiO}^3) + \text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3 + 6(\text{NaO}, \text{SiO}^3) + 9(\text{KO}, \text{SiO}^3)$. Dunkelgrün ins Hell-

grüne; kommt selten schuppig körnig vor und ist dann dem Glimmer sehr ähnlich. Spec. Gw. = 2,87. Härte zwischen Steinsalz und Kalkspath; leicht zu pulvern; an den Kanten wenig durchsichtig. Entweder von Glasglanz oder perlglänzend. In dünnen Blättern schmilzt er vor dem Löthrohr unter starkem Leuchten und gibt einen weissen Schmelz. Gibt mit Borax ein farbloses Glas; wird von Phosphorsalz auf ähnliche Weise aufgelöst unter Ausscheidung von Kieselsäure. Wird durch Kobaltlösung theilweise blau gefärbt. Von Säuren deutlich angegriffen. — Der Margarodit bildet das Muttergestein des schwarzen Turmalins vom Zillerthal und wurde für gewöhnlichen Talk gehalten.

Nephrit. — $[21(2\text{MgO},\text{SiO}_3) + 3(\text{CaO},2\text{SiO}_3) + \frac{1}{2}(\text{K}_2\text{O},\text{SiO}_2)] + [\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_3 + \frac{1}{3}(\text{Mn}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3)]$. Dicht, mit undeutlich splitterigem Bruch, zeigt bei durchgelassenem Licht eine schmutzig gelblichgrüne Farbe. Nimmt eine sehr gute Politur an und ritzt Glas. Sehr schwer zerbrechlich. Spec. Gew. = 2,96 bei 4°. SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 46, 325).

SCHAFFHÄUTL.

Paragonit. Margarodit. Nephrit.

KO	.	.	7,96	0,800
NaO	8,45	.	4,07	.
CaO	.	.	.	12,151
MgO	.	.	1,95	22,387
Al ² O ³	35,90	34,90	.	1,564
Mn ² O ³	.	.	.	0,823
Fe ² O ³	2,36	.	1,50	2,811
SiO ³	50,20	47,05	.	58,835
HO	2,45	1,45	.	0,268
	99,36	98,88	99,694	

W.]

[*β. Damourit.* — $1\text{KO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2, 2\text{HO} = \text{KO}, 3\text{SiO}_2 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 2\text{Aq}$. Perlgänzende, blättrige Massen! Spec. Gew. 2,792. Bläht sich vor dem Löthrohr auf und schmilzt schwer zu einem weissen Schmelze. Vor dem Glühen von Schwefelsäure zersetzt.

		Damourit.		DELESSE.
KO	1	47,2	11,64	11,20
Al ² O ³	3	154,2	38,03	37,85
SiO ²	6	186	45,88	45,22
HO	2	18	4,45	5,25
		405,4	100,00	99,52

L.]

n. 1 At. stärkere Basis auf 4 At. Alaunerde.

Mancher *Agalmatolith* scheint zu sein: $\text{KO}, 3\text{SiO}_2 + 4(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 3\text{Aq}$; das Kali zum Theil durch Kalk vertreten.

	At.	Agalmatolith.		VAUQUELIN.	KLAPROTH.	JOHN.
				gelber.	grünwälfser.	rother.
KO	1	47,2	7,60	7	6,25	5,25
CaO	.	.	.	2	.	2,00
Fe ² O ³	.	.	.	1	0,75	1,25
Al ² O ³	4	205,6	33,12	29	34,00	31,00
SiO ²	11	341	54,93	56	54,50	55,50
HO	3	27	4,35	5	4,00	5,00
	1	620,8	100,00	100	99,50	100,00

D. Verbindungen kieselaurer Alaunerde-Doppelsalze mit kohlen-, borax- oder schwefelsauren Salzen, oder mit Schwefel-, Chlor- oder Fluor-Metallen.

a. Verbindungen mit kohlensauren Salzen.

Cancrinit. — Mit diesem ist nach BREITHAUPT der Davyn identisch. — $5\text{NaO}, 5\text{Al}_2\text{O}_3, 11\text{SiO}_2, 2(\text{CaO}, \text{CO}_2) = 1\text{At. Elaeolith} + 2\text{At. kohlensaurem Kalk}$. — Derb; nach den Flächen der regelmässigen 6seitigen Säule spaltbar. Spec.

Gew. 2,453. — Gibt vor dem Löthrohr ein weißes blasiges Glas. Löst sich in Salzsäure unter starkem Aufschäumen und Gallertbildung. G. ROSK.

[WHITNEY (Pogg. 70, 443) gibt folgende genauere Beschreibung des Cancrinit von Litchfield in Maine (Vereinigte Staaten): Härte 5,5 bis 6. Spec. Gew. 2,448. Citronen- oder schwefelgelb, zuweilen grünlich; auf den Spaltungsflächen glasglänzend, sonst fettglänzend, durchscheinend oder durchsichtig. Gibt beim Erhitzen Wasser aus und verliert augenblicklich die Farbe, im Rothglühen wird er weiß und undurchsichtig. Vor dem Löthrohr schmilzt er unter starkem Schäumen und gibt ein durchsichtiges, farbloses, blasiges Glas. Mit Soda gibt er eine undurchsichtige, durch Mangan gefärbte Perle. Wird von Borax und Phosphorsalz gelöst; mit dem ersteren gibt er ein durchsichtiges Glas, mit dem letzteren ein Glas, das beim Erkalten milchig wird. Mit Kobaltlösung gibt er eine leuchtend blaue Farbe.

Amphilogit oder *Didymit*. — (Talkschiefer) $12(\text{CaO}, \text{CO}_2) + 5(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 4(\text{Fe}^{2+}\text{O}_3, 3\text{SiO}_2) + 6(\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$ oder $24(\text{CaO}, \text{CO}_2) + 5(4\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2) + 4(2\text{Fe}^{2+}\text{O}_3, 9\text{SiO}_2) + 6(2\text{K}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{SiO}_2$. Vom Zillerthal in Tyrol. Krystallinisch, feinschuppig, in größeren Massen schiefrig. Spec. Gew. 2,75 bei 4°. Wenig härter als Gyps, vom Nagel leicht geritzt; sehr zerbrechlich und als Pulver fettig anzufühlen. Grünlich weiß, etwas periglänzend, an den Kanten durchscheinend. Kleine Splitter schmelzen vor dem Löthrohr mit starkem Leuchten und geben eine weißfe, schmelzartige Perle. In Borax schwer zum klaren Glase löslich, das in der Hitze durch Eisen gelb gefärbt ist. Mit Phosphorsalz schäumt er auf und gibt bis auf ein Kieselskelett ein klares Glas. Kobaltlösung gibt ihm eine schöne blaue Farbe. Braust stark mit Salzsäure. SCHAFFHÄUTL (Ann. Pharm. 46, 325).

	At.	WHITNEY. Von Litchfield.		H. ROSK.	SCHAFFHÄUTL. Amphilogit.
		Cancrinit.	Gelber.	Grüner.	
KO	.	.	0,67	0,50	0,82
NaO	5	156	18,27	20,98	17,66
Al ² O ³	5	257	30,09	27,70	28,24
Fe ² O ³	.	.	Spuren	0,86	5,25
Mn ² O ³	.	.	.		
SiO ²	11	341	39,93	37,42	40,26
CaO	2	56	6,56	3,91	5,26
CO ²	2	44	5,15	8,77	9,20
HO	.	.	.	.	.
Cl	.	.	.	Spuren	Spuren
	1	854	100,00	100,31	100,45
					99,70
					99,83

W. 7

b. Verbindungen mit boraxsauren Salzen.

a. *Axinit*. — $6(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}, \text{FeO}), 2(\text{Fe}^{2+}\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3), 8\text{SiO}_2, 1\text{BO}_3 = 4[(\text{CaO etc.}), \text{SiO}_2] + 2[(\text{Fe}^{2+}\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3), 2\text{SiO}_2] + (2\text{CaO}, \text{BO}_3)$. — X-System 1 u. 1gledrig. Fig. 124, 125 u. a. Gestalten; $y : v = 135^\circ$; $y : u = 136^\circ 14'$; $v : u = 116^\circ 54'$. HAUY. Spec. Gew. 3,294; härter als [421] Feldspath. — Verliert, im Tiegel geschmolzen, nichts an Gewicht, aber sein spec. Gew. nimmt von 3,294 auf 2,815 ab. RAMMELSBERG. — Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und unter Aufblähen zu einem dunkelgrünen Glase, welches sich in der äußeren Flamme durch höhere Oxydation des Mangans schwarz färbt; löst sich leicht in Borax zu durch Eisen gefärbtem Glas, welches in der äußeren Flamme amethystroth wird; eben so in Phosphorsalz, neben Kieselskelett; wird mit kohlensaurem Natron erst grün, und schmilzt dann zu schwarzem, fast metallglänzenden Glas. BRÄZELIUS. Sein Gemenge mit Flussspath und zweifach-schwefelsaurem Kali färbt die Löthrohrflamme grün. TURNER. Wird im rohen Zustande durch Säuren fast gar nicht zersetzt, aber im geschmolzenen, gepulverten vollständig, unter Gallertbildung. RAMMELSBERG.

	At.	RAMMELSBERG.				
		Axinit.	Dauphiné.	Harz.	Ural.	
KO			0,64			
CaO	16	448	19,72	20,67	18,90	19,97
MgO	2	40	1,76	1,70	1,77	2,21
MnO	2	73,2	3,22	3,05	1,37	1,16
FeO	4	140,8	6,19			
Fe ² O ³	1	78,4	3,47	9,45	11,94	10,21
Al ² O ³	7	359,8	15,84	15,63	15,66	16,92
SiO ²	32	992	43,67	43,68	43,74	43,72
BO ³	4	139,2	6,13	5,61	6,62	5,81
	1	2271,4	100,00	100,43	100,00	100,00

RAMMELSBERG nimmt alles Mangan und Eisen im Axinit als Oxyd an; hiergegen spricht jedoch das Verhalten vor dem Löthrohr.

β. Turmalin, Schörl. — Grundform: stumpfes Rhomboeder, Fig. 141. $r^3 : r^5 = 133^\circ 25'$; 3-, 6- und 9-seitige Säulen, mit den Flächen verschiedener Rhomboeder, der P-Fläche und andern Flächen unsymmetrisch beendigt; spaltbar nach r. Spec. Gew. 3,0 bis 3,3; weicher als Quarz. Durchsichtig bis undurchsichtig, verschieden gefärbt. — Bläht sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt (mit Ausnahme des Apyrits) bei stärkerem Blasen zu einer Schlacke. Kocht man das feine Turmalinpulver mit Vitriolöl ein, und digerirt den Rückstand mit Weingeist, so nimmt dieser Boraxsäure auf, und verbrennt mit grüner Flamme; Salzsäure bewirkt keine vollständige Zersetzung.

α. Natronturmalin, gemeiner Schörl. Grün und schwarz. — Die 3 von C. GMELIN angestellten Analysen lassen sich nicht unter eine gemeinschaftliche Formel bringen. Die einfachsten, welche sich berechnen lassen, sind:

	NaO	Al ² O ³	SiO ²	BO ³
Grüner von Chesterfield	3	8	12	1
Schwarzer von Bovey	6	8	12	1
Schwarzer von Elbenstock	8	8	12	1

NaO ist zum Theil durch KO, CaO, MgO, MnO und FeO vertreten; und Al²O³ durch Fe²O³. Als Beispiel folgt die Berechnung über den Turmalin von Chesterfield:

	At.	C. GMELIN.			
		Natron-Turmalin.	Chesterfield.	Bovey.	Elbenstock.
NaO	6	187,2	4,99	4,95	2,09
CaO					0,55
MnO	3	106,8	2,85	2,88 u. MgO	1,13
FeO	3	105,6	2,81		
Fe ² O ³	3	235,2	6,27	7,43	17,86
Al ² O ³	29	1490,6	39,72	39,61	35,50
SiO ²	48	1488	39,65	38,80	35,20
BO ³	4	139,2	3,71	3,88	4,11
Glühverlust				0,78	
	1	3752,6	100,00	98,33	96,44
					101,51

[422] Der Turmalin von Bovey ist: 2NaO, 1CaO, 1MgO, 14FeO (Summa 18), — 2Fe²O³, 22Al²O³ (Summa 24), — 36SiO², — 4BO³. — Der von Elbenstock ist: 3NaO, 21FeO (Summa 24), — 24Al²O³, — 36SiO², — 3BO³.

b. Bittererdereicher Turmalin. Zeigt theils dieselben, theils ähnliche Formeln:

	MgO	Al ² O ³	SiO ²	BO ³
Brauner vom Gotthard und schwarzer aus Grönland:	4	8	12	1
Schwarzer von Käringsbricka und Rabenstein:	6	8	12	1

MgO ist zum Theil durch KO, NaO, CaO, MnO und FeO vertreten, und Al²O³ durch Fe²O³.

Es folgen zum Beleg der Formeln einige Berechnungen.

	At.	Magnesia-Turmalin.	Grönland.	C. GMELIN.	
				Gotthard.	
KO			0,22		1,20
NaO	4	124,8	3,45	3,13	CaO 0,98
MgO	12	240	6,63	5,86	5,99
Mn ² O ³				Spur	1,11
FeO					
Fe ² O ³	3	235,2	6,50	5,81	7,77
Al ² O ³	29	1390,6	38,44	37,19	31,61
SiO ²	48	1488	41,13	38,79	37,81
BO ³	4	139,2	3,85	3,63	4,18
Glühverlust				1,86	0,24
	1	3617,8	100,00	96,49	90,89

	At.			C. GMELIN.	
				Rabenstein. Käringsbricka.	
KO			0,48		
NaO	3	93,6	2,30	1,75	2,53
MgO	9	180	4,42	4,68	10,98
MnO	2	71,2	1,75	1,89	CaO 0,25
FeO	10	352	8,63		
Fe ² O ³	4	313,6	7,69	17,44	9,38
Al ² O ³	28	1439,2	35,30	34,75	33,46
SiO ²	48	1488	36,50	35,48	37,65
BO ³	4	139,2	3,41	4,02	3,83
Glühverlust					0,03
	1	4076,8	100,00	100,49	98,11

Der Turmalin von Käringsbricka ist ungefähr: 2NaO, 16MgO (Summa 18), — 4Fe²O³, 20Al²O³ (Summa 24), — 36SiO², — 3BO³.

c. Lithon-haltender Turmalin, Apyrit, Rubellit, Siberit. — Auch hier geben die Analysen abweichende Formeln:

	C. GMELIN.		
	Perm.	Brasilien.	Rozna.
KO	1,29		2,41
LiO	2,52	3,59	2,04
CaO			1,20
Mn ² O ³	5,02	2,14	6,32
Fe ² O ³		5,96	
Al ² O ³	44,00	40,00	36,43
SiO ²	39,37	39,16	42,13
BO ³	4,18	4,59	5,74
Glühverlust	1,58	1,58	1,31
	97,96	97,02	97,58

Der Turmalin von Perm ist ungefähr: 1KO, 6LiO, 5MnO (Summa 12), — 32Al²O³, — 48SiO², — 4BO³ = 3 : 8 : 12 : 1.

[423] Der aus Brasilien: 1KO, 1LiO, 1MnO, 1FeO (Summa 4), — 1Fe²O³, 15Al²O³ (Summa 16), — 24SiO², — 2BO³ = 2 : 8 : 12 : 1.

Der von Rozna: 1KO, 3LiO, 1CaO, 3MnO (Summa 8), — 12Al²O³, — 24SiO², — 2BO³ = 4 : 6 : 12 : 1. Diese Formel unterscheidet sich von allen übrigen dadurch, dass auf 12 At. SiO² nicht 8, sondern nur 6 At. Al²O³ kommen. Ueberhaupt sind alle über den Turmalin gegebene Formeln nur als annähernde zu betrachten.

[Aus 30 Analysen verschiedener Turmaline, die RAMMELSBERG mit der größten Sorgfalt ausgeführt hat (Pogg. 80, 449 u. 81, 1), ergibt sich, dass alle Turmaline neben Boraxsäure auch Fluor enthalten, welches beim Glühen als Fluorsilicium entweicht und das Aufblähen verursacht. — Nach RAMMELSBERG lassen sich die Turmaline einteilen in:

a. braune und schwarze, lithonfreie

1. Bittererde-Turmaline $6(\text{MO}, \text{SiO}^2) + 3(2\text{M}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2).$
2. Bittererde-Eisen-Turmaline $6(\text{MO}, \text{SiO}^2) + 4(2\text{M}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2).$
3. Eisen-Turmaline $6(\text{MO}, \text{SiO}^2) + 6(2\text{M}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2).$

b. Blaue, grüne und rothe (farblose)

4. Eisen-Mangan-Turmaline $(2\text{MO}, 3\text{SiO}^2) + 3(2\text{M}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2).$
5. Mangan-Turmaline $(2\text{MO}, 3\text{SiO}^2) + 4(2\text{M}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^2).$

RAMMELSBERG sucht den Grund des Isomorphismus dieser 5 Grundmischungen in der Proportionalität ihrer Atomvolumen. Diese verhalten sich wie 4 : 5 : 6 : 8. L.]

c. Verbindungen mit schwefelsauren Salzen.

Das in ihnen enthaltene schwefelsaure Salz ist wahrscheinlich schwefelsaurer Kalk, oder vielleicht auch eine Alaunart. Außerdem halten sie eine kleine Menge eines Schwefeleisens, welches ihnen meistens eine blaue Farbe erteilt. Ob dieses Schwefeleisen ist, oder Schwefelaluminium, oder Schwefeleisenaluminium, oder Schwefeleisennatrium u. s. w., ist nicht ausgemacht; man weiß nur, dass sie durch Säuren unter Hydrothionentwicklung entfärbt werden. Vielleicht gehören alle hier aufzuzählende Fossilien Einer Mineralgattung an, deren Grundform ein Rhombendodekaeder ist.

a. *Ittnerit*. — Undeutlich nach den Flächen des Rhombendodekaeders spaltbar. Spec. Gew. 2,3; härter als Apatit. Grau. BREITHAUPT. — Färbt sich bei gelindem Glühen stellenweise blau. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter starkem Aufblähen und Entwicklung schwefliger Säure zu einem blasigen Schmelz; gibt mit Borax und mit Phosphorsalz (hier neben einem Kiesel skelett) ein klares Glas. Tritt an kochendes Wasser schwefelsauren Kalk ab. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung einer Kieselgallerte. C. GMELIN.

	At.	Ittnerit.	C. GMELIN.	
KO	1	47,2	1,70	1,57
NaO	10	312	11,28	11,29
CaO	5	140	5,06	5,26
Fe ² O ³	.	.	.	0,62
Al ² O ³	16	822,4	29,72	28,40
SiO ²	32	992	35,85	34,02
CaO, SO ³	2	136	4,92	4,89
NaCl	$\frac{1}{2}$	29,3	1,06	1,62
HO	32	288	10,41	10,76
S	.	.	.	
	1	2766,9	100,00	98,43

Mit Weglassung des Chlornatriums: $8(\text{KO}; \text{NaO}; \text{CaO}), 8\text{Al}^2\text{O}^3, 16\text{SiO}^2 + 16\text{Aq} + \text{CaO}, \text{SO}^3 = 8[(\text{KO}; \text{NaO}; \text{CaO}), \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{ClO}^2] + 16\text{Aq} + \text{CaO}, \text{SO}^3 + x\text{FeS}(?)$.

β. *Nosean*, *Nosin*, *Spinellan*. — Rhombendodekaeder; undeutlich spaltbar nach dessen Flächen. Spec. Gew. 2,28; härter als Apatit. Grau und braun. — Entfärbt sich beim Erhitzen und schmilzt zu blasigem Glas. Durch Salzsäure zersetzbar unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung von Kieselgallerte.

	At.	Nosean.	VARRENTTRAPP.	BERGMANN.	
NaO	2	62,4	18,95	17,84	16,56
CaO	.	.	.	1,12	1,14
MnO	.	.	.	.	1,00
FeO	.	.	.	0,05	1,50
Al ² O ³	2	102,8	31,23	32,57	29,25
SiO ²	4	124	37,67	35,99	38,50
SO ³	1	40	12,15	9,17	8,16
HO	.	.	.	1,85	.
S	.	.	.	.	2,82
Cl	.	.	.	0,65	1,41
	1	329,2	100,00	99,24	98,93
					99,50

[424] $1(\text{NaO}; \text{CaO}), 2\text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SiO}^2, 1(\text{NaO}; \text{CaO}), \text{SO}^3(?)$. Die gegebenen Analysen lassen keine genaue Berechnung zu.

3. *Natron-Hauyn*. — Dieselbe Krystallform. Spec. Gew. 2,47. Hellblau. Dasselbe Verhalten vor dem Löthrohr und gegen Salzsäure, wie bei Noseon.

Kali-Hauyn. — Von ähnlichem Verhalten.

Die bisherigen Analysen des Hauyns lassen blofs eine ungefähre Berechnung zu.

	At.	VARRENTRAPP. Niedermennig.		
		<i>Natron-Hauyn</i> *)		
NaO	2	62,4	9,18	9,12
CaO	3	84	12,35	12,55
Al ² O ³	4	205,6	30,23	27,42
SiO ²	8	248	36,47	35,01
SO ³	2	80	11,77	12,60
S	.	.	.	0,24
Cl	.	.	.	0,58
Fe	.	.	.	1,72
HO	.	.	.	0,62
	1	680	100,00	99,86

Der *Lasurstein* hält dieselben Bestandtheile, wie der *Natron-Hauyn*, jedoch nach andern Verhältnissen.

Aus dem *Lasurstein* bereitet man das *natürliche Ultramarin*, indem man ihn schwach glüht, in Wasser löscht, fein pulvert, das Pulver mit einer schmelzenden Harzmasse, *Pastello* (aus Leinöl, Wachs und Harz bestehend), mengt, und in kaltem Wasser durchknetet. In diesem setzt sich zuerst lebhafter blaues, dann blässer Ultramarin nieder. Der Schwefelkies und andere Unreinigkeiten des *Lasursteins* werden vom Harz zurückgehalten. Die übrigens sehr dauerhafte Farbe wird durch Säuren unter Hydrothionentwicklung zerstört. Beim Kochen mit Barytwasser bleibt das Ultramarin unverändert. Wasserstoffgas, über glühendes Ultramarin geleitet, färbt es durch Bildung von Schwefelleber hellroth, unter Entwicklung von Hydrothion und Wasser.

Künstliches Ultramarin. — 1. Man sättigt Natronlauge mit gefällter Kiesel-erde. Man fällt, durch Umkrystallisiren vom meisten Eisen befreiten Alaun durch kohlen-saures Natron, wäscht das Hydrat, trocknet es nur so weit, dass es noch 90 Proc. Wasser hält, fügt es zu dem kiesel-sauren Natron in dem Verhältniss, dass auf 31 Th. trockne Kiesel-erde 26 Th. trockne Alaunerde kommen (auch bei 14 bis 33 Th. Alaunerde auf 31 Kiesel-erde erhält man noch ein schönes Blau), und dampft das Gemenge unter Umrühren zur trocknen Masse ein, welche man fein pulvert, und mit etwas Schwefelblumen mengt. Dieses ist das Gemenge a. Andererseits mengt man gleich viel trocknes kohlen-saures Natron und Schwefelblumen; dieses gibt Gemenge b. Man mengt hierauf 1 Th. Gemenge a und 1 Th. Gemenge b innig zusammen, stampft das erhaltene Pulver fest in einen irdenen Tiegel, der ganz damit gefüllt wird; bedeckt ihn mit einem gut schliessenden Deckel, erhitzt ihn möglichst schnell durch Umgebung mit glühenden Kohlen, bis zum starken Roth-glühen, und erhält ihn so 2 Stunden lang. (Bei zu langsamem Erhitzen bildet sich keine Schwefelleber und die Masse erscheint, weil der meiste Schwefel verdampft ist, weifs; doch kann dieselbe bei nochmaligem Glühen mit kohlen-saurem Natron und Schwefel noch gutes Ultramarin liefern. Nach richtigem Glühen erscheint die Masse grüngelb. Sie muss jetzt bei schwachem Luftzutritt sehr gelinde geglüht werden, z. B. in bedeckten porösen Tiegeln, in die man mit der Stricknadel Löcher gemacht hat. Hiernach wird die blaue Masse gepulvert, mit Wasser ausgekocht und gewaschen. C. Gmelin (*Schw.* 54, 360).

*) [WHITNEY (*Pogg.* 70, 443) gibt folgende Uebersicht der Formeln für den Sodolith (S. 411), Nosean, Hauyn vom Albaner Gebirge und Hauyn von Niedermennig.

Sodolith	3 NaO, SiO ³ + (3Al ² O ³ , SiO ³) + NaCl.
Nosean	3 NaO, SiO ³ + 3(Al ² O ³ , SiO ³) + NaO, SO ³ .
Hauyn vom Albaner Gebirge	3 NaO, SiO ³ + 3(Al ² O ³ , SiO ³) + 2CaO, SO ³ .
Hauyn von Niedermennig . .	{ 3 NaO, SiO ³ + 3(Al ² O ³ , SiO ³) + NaO, SO ³ .
	2[3 NaO, SiO ³ + (3Al ² O ³ , SiO ³) + 2(CaO, SO ³)] .

W.]

[425] 2. Man mengt gleiche Theile gefällte Kieselerde, gefällte Alaunerde, kohlen-saures Natron und Schwefel (alle im trocknen Zustande gedacht) mit so viel Natronlauge, als zur Lösung der Kieselerde nöthig ist, stampft das Gemenge in den Tiegel, den man rasch zum Glühen erhitzt, und 1 Stunde lang in heftigem Glühen erhält. Die erhaltene blaugraue Masse wird beim nachherigen Rösten schön blau. — Porcellanthon von St. Yrieux, statt der Alaunerde, liefert nach Weise 2 eine minder schöne Farbe, wegen Eisengehaltes, Pfeifenthon eine noch minder schöne, wegen noch größern Eisengehaltes. C. GMELIN.

3. Man erhitzt ein Gemenge von 2 Th. Porcellanthon, 3 Schwefel und 3 trocknem kohlen-sauren Natron in einer lutirten Retorte von Steingut allmählig bis zum Aufhören der Dämpfe, zerschlägt die Retorte nach dem Erkalten, wäscht die grüne schwammige Masse mit Wasser aus, und erhitzt das zurückbleibende blaue Pulver nochmals bis zum Glühen, um den rückständigen Schwefel auszutreiben. ROBIQUET (*Ann. Pharm.* 10, 91).

4. Man schmelzt 1075 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron in seinem Krystallwasser, rührt darunter zuerst 5 Th. rothes Schwefelarsen, hierauf aus Alaun durch kohlen-saures Natron gefälltes, nur 1mal gewaschenes, noch feuchtes Alaunerdehydrat, welches 7 Th. trockne Alaunerde hält, und endlich ein Gemenge von 100 Th. geseihtem Thon und 221 Th. Schwefelblumen. Man bringt die innig gemengte, dann zur Trockne abgedampfte Masse in einen bedeckten Tiegel, erhitzt anfangs gelinde, bis zum Verjagen des noch vorhandenen Wassers, hierauf bis zum Rothglühen. Die Masse muss zusammenbacken, ohne zu schmelzen. (War die Masse nicht gut gemengt, so zeigt sie weiße Stellen, hat man sie bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigt sie braune.) — Man röstet sie nach dem Erkalten, um den meisten Schwefel zu entfernen, zerreibt sie, wäscht sie auf dem Filter einmal mit kaltem Wasser, und röstet das blaugrüne Pulver in bedeckten Schalen bei einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze unter bisweiligem Umrühren, 1 bis 2 Stunden. TIREMON (*Compt. rend.* 14, 761; auch *J. pr. Chem.* 26, 314).

Eine sehr kleine Menge von Eisen, wie sie schon in den Ingredienzen enthalten zu sein pflegt, ist zur Hervorbringung der blauen Farbe wesentlich, aber ein Ueberschuss ist nachtheilig. ELSNER (*J. pr. Chem.* 24, 384). 1 Th. eisenfreier Thon gibt, mit 1 Th. Schwefel und 2 Th. trocknem kohlen-sauren Natron gegläht, eine gelbliche Masse; ist jedoch dem Gemenge eine Spur Eisenvitriol beigelegt worden, so erhält man eine, je nach dem Grad der Glühhitze, schwarze, grüne oder blaue Masse. KRESSLER (*J. pr. Chem.* 26, 106). — Mit Kali, statt Natron lässt sich keine blaue Farbe erhalten. C. GMELIN.

Das künstliche Ultramarin hat einen Stich ins Grüne und Graue, während das natürliche einen Stich ins Rothe zeigt. Es hält schwache Glühhitze aus. Bei starkem anhaltenden Glühen wird es schmutzighlau, und zuletzt weiß. Auch durch Glühen in Wasserstoffgas wird es entfärbt. ELSNER. Mit Salzsäure entfärbt es sich unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung von Kieselgallerte. Die gewaschene Kieselerde hält nach ELSNER und RAMMELSBERG Schwefel beigemengt, was anzudeuten scheint, dass im Ultramarin ein Mehrfach-Schwefelnatrium (nebst Schwefeleisen) enthalten ist.

Grünes Ultramarin scheint künstliches Ultramarin zu sein, das nicht geröstet wurde. Bis zum Glühen erhitzt, wird es gelb, dann beim Erhalten grün-blau. ELSNER.

[BRUNNER (*Pogg.* 67, 541) empfiehlt folgendes Verfahren: Man macht ein inniges Gemenge von 70 Th. Kieselerde (er selbst wendet einen eigenthümlichen Sand an, der sich bei Nengnau im Canton Bern findet, und 94,25 Proc. Kieselerde, 3,03 Alaunerde, 1,61 Kalkerde und 0,94 Eisenoxyd enthält) 240 Th. gebranntem Alaun, 48 Kohlenpulver, 144 Schwefelblumen und 240 entwässelter Soda — Alles zum feinsten Pulver zerrieben. Das Gemenge wird in einen hessischen Tiegel getragen und der Deckel verkittet. Der Tiegel wird 1½ Stunde lang einer möglichst gleichmäßigen mäßigen Rothglühhitze ausgesetzt und dann erkalten gelassen. Wenn die Arbeit gelungen ist, so muss die Masse locker und halbgeschmolzen erscheinen, eine röthlich gelbe Schwefelleberfarbe haben und ungefähr $\frac{2}{3}$ des früheren Raumes einnehmen. (Wenn sie fest und geschmolzen ist, eine braunere Farbe hat und noch mehr zusammengesunken ist, so muss man auf eine zu starke Hitze schließen). Die Masse, die sich leicht

vom Tiegel ablöst, wird in einer Schale mit heissem oder kaltem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefel schmeckt. Das rückständige dunkel blaugrüne Pulver wird auf ein Filter gebracht und getrocknet. Das trockne Pulver wird zunächst mit dem gleichen Gewicht Schwefel und dem $1\frac{1}{2}$ -fachen wasserfreien Soda gemischt und wie vorher behandelt. Die hierbei gebildete Masse wird nach dem Waschen und Trocknen noch einmal mit denselben Mengen Schwefel und Soda erhitzt und dann mit heissem Wasser ausgekocht, auf ein Filter gebracht, und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Bleessig keine Reaction mehr gibt. Das Pulver wird nach dem Trocknen durch ein feines Sieb gegeben um Unreinigkeiten abzuschneiden und dann auf folgende Weise behandelt: Eine Platte von Guss Eisen oder eine Platinschale wird mit einer ungefähr 1 Linie dicken Schicht von reinem Schwefel bedeckt, und auf diese ungefähr dieselbe Menge oder etwas mehr von der vollkommen trocknen Verbindung gestreut. Die Platte wird nun sorgfältig erhitzt, bis der Schwefel anfängt zu brennen, die Verbindung selbst aber vor dem Glühen geschützt. (Oder die Verbindung wird mit dem halben Gewicht Schwefel vermischt und vorsichtig wie vorher erhitzt.) Dies Verfahren wird 3 oder 4mal wiederholt; der Rückstand jedesmal abgelöst und gepulvert. Man wiederholt das Verfahren, bis man die gewünschte Farbe erhält.

BRUNNER ist der Ansicht, dass 1) die Anwesenheit der Kalkerde nur zufällig und für die Bereitung des Ultramarins von keiner Bedeutung ist; 2) dass das Eisen ebenfalls eine unwichtige Rolle spielt, da er Ultramarin mit ganz eisenfreiem Material darstellen konnte; und 3) dass die blaue Farbe vom Natron abhängt, indem Kali eine entsprechende Verbindung von vollkommen weißer Farbe gibt. — Wenn das Glühen mit Schwefel und Soda noch fortgesetzt wird, nachdem die Masse ihre schönste Farbe erhalten hat, so tritt ein Punkt ein, wo sie nicht mehr an Gewicht zunimmt, wird sie dann aber ohne Zusatz von Schwefel erhitzt, so tritt von neuem eine Gewichtszunahme ein und man erhält eine Masse von einer helleren blauen Farbe mit einem Stich ins Schwarze, die manchem natürlichen Ultramarin ähnlich ist. Das Pulver verliert zugleich seine Lockerheit und wird dicht und körnig. In diesem Zustande entwickelt es mit Salzsäure kein Hydrothion, enthält also kein unoxydiertes Schwefelmessing.

PRÜCKNER wendet folgendes Verfahren an: Schwefelnatrium, durch Glühen von schwefelsaurem Salz mit Kohlenpulver in einer Muffel oder einem Tiegel dargestellt, wird in Wasser gelöst, Schwefel zugesetzt, um sicher sein zu können, dass man eine gesättigte Verbindung hat und die concentrirte Lösung mit $\frac{1}{2}$ Proc. schwefelsaurem Eisenoxydul und 25 Proc. präparirtem möglichst reinem Thon vermischt und die Mischung zur Trockne eingedampft. Die trockne Masse wird ungefähr eine Stunde im Cupolofen geglüht; nach dem Erkalten wird sie mit Wasser erschöpft, getrocknet, gepulvert und noch einmal in der Muffel erhitzt, wobei man die gewünschte Farbe erhält. Zum Gebrauch wird sie auf einem Stein verrieben. PRÜCKNER (*J. pr. Chem.* 33, 257). W.]

	Natürliches Ultramarin.		Künstliches Ultramarin,			
	[CLEMENT und DESSORMES. C. GMELIN.		von Nürnberg.		[VARRENTRAPPE. BRUNNER	
			blaues.	grünes.		
			ELSNER.			
KO					1,75	
NaO	23,2	12,06	23,0	25,5	21,74	Na 16,91
CaO	3,1 (CaC)	1,55			2,02	2,38
Al ² O ³	34,8	22,00	29,5	30,0	23,31	25,25
SiO ²	35,8	47,31	40,0	39,9	43,60	32,54
SO ³		4,68	3,4	0,4	3,83	
S	3,1	0,19	{ a 0,5	3,6	Cl Spur	
			{ b 3,5	1,0	S 1,69	11,63
FeO			1,0	0,9	Fe 1,06	Fe ² O ³ 2,25
HO, Harz u. s. w.		12,21			O	9,04
	100,0 W.]	100,00	100,9	101,3	98,73	100,00 W.]

S, a in ELSNER'S Analysen ist Schwefel, der sich beim Auflösen in Salzsäure als Hydrothion entwickelte; S, b ist Schwefel, der bei der Kieselerde blieb.

S, a beträgt am meisten bei dem grünen (ungerösteten) Ultramarin; der Uebergang des grünen Ultramarins in das blaue scheint also darauf zu beruhen, dass dem Einfach-Schwefelnatrium oder Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft Eisen oder Natrium entzogen, und dadurch Mehrfach-Schwefelmetall erzeugt wird. Da der Schwefel mehr beträgt, als das Eisen braucht, so muss neben dem Schwefeleisen auch Schwefelnatrium vorhanden sein. ELSNER.

d. Verbindungen mit Chlormetallen.

1. *Sodalith*. — $3(\text{NaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2) + \text{NaCl}$. — Grundform: Rhombendodekaeder; Blätterdurchgang nach dessen Flächen. Spec. Gew. 2,29 bis 2,49; Härte des Feldspaths. Durchsichtig, weiß, grau, blau u. s. w. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht und theils ruhig, theils unter Aufblähen zu blasigem Glase. Gibt leicht mit Salzsäure Kieselgallerte.

	At.	<i>Sodalith</i> .		ECKERBERG. Grönland.	ARFVEDSON. Vesuv.	HOFFMANN. Ilmengebirge.
NaO	4	124,8	25,35	25,00	26,23	24,47
CaO	.	.	.	.	.	0,32
Fe ² O ³	.	.	.	0,15	.	.
Al ² O ³	3	154,2	31,32	32,00	35,50	32,04
SiO ²	6	186	37,77	36,00	33,75	38,40
Cl—O	1	27,4	5,56	6,75	5,30	5,48
	1	492,4	100,00	99,90	100,78	100,71

2. *Porcellanspath*. — $4(\text{CaO}, \text{SiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2) + \text{NaCl}$. — Rhombische Säule; u' : u ungefähr = 92°; spaltbar nach m und t. Spec. Gew. 2,6. Weicher als Feldspath. Durchsichtig, farblos. — Schmilzt ziemlich leicht, unter Aufwallen, zu farblosem, blasigem Glase. Wird von starken Säuren zersetzt, aber ohne Gallertbildung. FUCHS.

	At.	<i>Porcellanspath</i> .		FUCHS.
CaO	4	112	14,97	15,25
Al ² O ³	4	205,6	27,48	27,50
SiO ²	12	372	49,72	49,42
NaCl	1	58,6	7,83	7,83
	1	748,2	100,00	100,00

e. Verbindungen mit Fluormetallen.

Lithonglimmer, *Lepidolith*. — 6seitige Tafeln mit 2 Winkeln von ungefähr 122° und 4 von 119°. Leicht zu feinen elastischen Blättchen [427] von metallischem Perlglanz spaltbar; von 2,8 bis 3,0 spec. Gew.; weicher als Kalkspath. Durchsichtig, oder durchscheinend; im polarisirten Lichte 2axig. — Gibt beim Erhitzen Wasser und Flusssäure; schmilzt sehr leicht unter Aufwallen zu einem wasserhellen, oder bei größerm Eisengehalt braunen oder schwarzen Glase; färbt die Löthrohrflamme roth, besonders bei Zusatz von zweifach-schwefelsaurem Kali. Löst sich leicht und reichlich in Borax zu einem wasserhellen Glase; löst sich in Phosphorsalz unter Rücklassung eines Kiesel skeletts zu einem beim Erkalten opalisirenden Glase; schmilzt mit kohlen saurem Natron leicht zu einem klaren, etwas blasigem Glase. Wird durch Säuren unvollkommen zersetzt, nach dem Glühen vollständig, ohne Bildung von Kieselgallerte. — Der Lithonglimmer hält: $1\text{KO}, 2\text{LiO}, 3\text{Al}^2\text{O}^3, 9\text{SiO}^2, 3\text{F—O}$. Hieraus lässt sich die Formel bilden: $2(\text{LiO}, \text{SiO}^2) + 3(\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{SiO}^2) + (\text{KF}, \text{SiF})$. Eisen- und Mangan-Oxyd vertreten zum Theil die Alaunerde.

	At.	Lithonglimmer.		TURNER.		C. GMELIN.	ROSALES.	REGNAULT.
				a	b	c	d	e
KO	1	47,2	8,72	9,04	9,50	4,90	10,96	8,79
NaO							2,23	
LiO	2	28,8	5,32	5,49	5,67	4,21	2,77	4,15
CaO							0,11	
Mn ² O ³				1,23	1,08	4,57	4,30	
Fe ² O ³						17,97		13,22
Al ² O ³	3	154,2	28,48	28,30	28,17	14,14	20,80	19,88
SiO ²	9	279	51,55	50,35	50,91	46,23	48,92	49,78
F—O	3	32,1	5,93	5,20	4,11	8,53	5,97	4,24
Cl—O							1,02	
HO						0,83		

1 541,3 100,00 99,61 99,44 101,38 97,08 100,06
 a ist Lithonglimmer vom Ural; — b Lepidolith von Utön; — c Lithonglimmer von Zinnwalde; — d von Mursinsk am Ural; — e braungelber von unbekannter Herkunft.

Verbindung eines kieselsauren Salzes mit Alaunerde-Bittererde. — *Xanthophyllit*, womit der *Seybertit*, *Holmesit* oder *Chrysophan* überein zu kommen scheint. — $1 \text{ CaO}, 2 \text{ MgO}, 2 \text{ Al}^2\text{O}^3, 1 \text{ SiO}^2, 1 \text{ Aq} = 2 (\text{MgO}, \text{Al}^2\text{O}^3) + \text{CaO}, \text{SiO}^2 + \text{Aq}$. — Tafeln, nach der Hauptfläche spaltbar. Spec. Gew. 3,0 bis 3,1. Von der Härte des Apatits.

	At.	Xanthophyllit.		MEITZENDORF. PLATTNER. CLEMSON.		
				a	b	c
NaO				0,61	Spur	
CaO	12	336	13,14	13,26	12,5	10,7
MgO	24	480	18,78	19,31	9,8	24,3
FeO				2,53		5,0
Fe ² O ³	1	78,4	3,07		4,3	
Al ² O ³	23	1182,2	46,24	43,95	46,7	37,6
SiO ²	12	372	14,55	16,30	16,4	17,0
HO	12	108	4,22	4,33	3,5	3,6
	1	2556,6	100,00	100,29	98,2	98,2

a ist Xanthophyllit aus Sibirien, — b und c Seybertit von Amity in Newyork.

Silicium und Thorium.

Kieselsaure Thorerde. — *Thorit*. — Färbt sich vor dem Löthrohr braunroth, ohne zu schmelzen; wird durch Salzsäure unter Bildung einer Gallerte zersetzt. Hält im 100: KO 0,24, NaO 0,10, CaO 2,58, MgO 0,36, PbO 0,80, Mn²O³ 2,39, Fe²O³ 3,40, Al²O³ 0,06, U²O³ 1,61, SnO² 0,01, ThO 57,91, SiO² 18,98, HO 9,50 [428] (unzersetzt Steinpulver 1,70, Verlust, 0,49). **BERZELIUS.**

[*Orangit*. — $6 \text{ ThO}, 3 \text{ SiO}^2, 4 \text{ HO} = 3 (2 \text{ ThO}, \text{SiO}^2) + 4 \text{ HO}$. — Blättrige Massen, zuweilen von muschlichem Bruch. Von schöner Pomeranzenfarbe. Durchscheinend. Spec. Gewicht = 5,39.

	Orangit.		DAMOUR.		BERLIN.	BERGMANN.	
KO					0,14	}	0,30
NaO					0,33		
CaO					1,59		
MgO					0,92	CaO, CO ²	4,04
					Spur	u. Mn ² O ³	0,21
Al ² O ³					0,17		
ThO	6	405,6	75,87	71,67	73,29		71,25
U ² O ³				1,13			
Mn ² O ³				0,28	{ 0,96* }		
Fe ² O ³				0,31			0,31
PbO				0,88			
SiO ²	3	93	17,38	17,52	17,78		17,69
HO	4	36	6,75	6,14	7,12		6,90
	1	534,6	100,00	100,14	100,00		100,70

*) Mit Vanad und Zinn.

BERGEMANN glaubte in dem Orangit eine neue Erde gefunden zu haben, die er *Donaroxyd* nannte. Nach den von einander unabhängigen Untersuchungen von BERLIN (*Pogg.* 85, 558) und DAMOUR (*Compt. rend.* 34, 686) ist dieses aber nur unreine Thorerde gewesen und fällt mithin alles, was BERGEMANN über das angeblich neue Metall Donarium und seine Verbindungen veröffentlicht hat (*Pogg.* 82, 561), wieder zusammen. — BERLIN u. DAMOUR halten den Orangit für einen reinen Thorit. L.]

Silicium und Zirkonium.

A. *Kieselsaure Zirkonerde.* — Zirkon, *Hyacinth.* — $2\text{ZrO}, \text{SiO}^2$. — X-System quadratisch. Fig. 29, 30 u. a. Gestalten. $e : e = 124^\circ 12'$; $e : q = 117^\circ 48'$; $e : r = 131^\circ 49'$; spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 4,4 bis 4,5. Härter als Quarz. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, entfärbt sich aber. Löst sich schwierig in mehr Borax zu einem klaren, in weniger zu einem trüben Glase; löst sich nicht merklich in Phosphorsalz und kohlensaurem Natron. Wird durch Säuren, selbst Flusssäure nicht zersetzt, nur durch erhitztes Vitriolöl ein wenig. BERZELIUS. Lässt man über ein glühendes Gemenge von Zirkonpulver und Kohle Chlorgas, so entwickelt sich blofs Chlorsilicium, und aus der rückständigen Masse lässt sich weder durch Wasser, noch durch Salzsäure Zirkonerde ausziehen. WÖHLER (*Pogg.* 11, 148). Der Zirkon lässt sich mit Kali, Kalk oder Bleioxyd zusammenschmelzen.

	At.	Zirkon.		BERZELIUS. KLAPROTH. VAUQUERLIN.		
				Auvergne.	Norwegen.	Ceylan.
ZrO	2	60,8	66,23	67,16	65	64,5
SiO ²	1	31	33,77	33,48	33	32,6
Fe ² O ³	.	.	.	.	1	2,0
	1	91,8	100,00	100,64	99	99,1

B. *Fluor-Silicium-Zirkonium.* — Weisse perlgänzende, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Lösung trübt sich beim Kochen, doch bleibt das Meiste gelöst. BERZELIUS.

C. *Kieselsaures Zirkonerde-Kali.* — Man glüht 1 Th. Zirkonpulver einige Zeit mit 2 bis 4 Th. Kalihydrat im Silbertiegel und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, welches das überschüssige Kali nebst einem kleinen Theil der Kieselerde löst und das kieselsaure Zirkonerde-Kali als ein Pulver zurücklässt. Dasselbe bleibt in reinem Wasser lange suspendirt, fällt aus kalihaltigem bald nieder. Löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure. CHEVREUL. — Wendet man auf 100 Th. Zirkon 400 Th. Kalihydrat an, so zieht das Wasser neben Kali von den 33 Proc. Kieselerde des Zirkons 5 aus, und der gewaschene Rückstand wiegt nach dem Glühen 125 Th., hält also 30 Th. Kali. BERTHIER (*Ann. Chym. Phys.* 59, 193).

D. *Kieselsaurer Zirkonerde-Kalk.* — Durch Zusammenschmelzen von Zirkon mit Quarz und Marmor nach verschiedenen Verhältnissen im Kohlentiegel im Essenfeuer. Das Eisen des Zirkons wird dabei reducirt. — a. 100 Zirkon; 234 Quarz; 333 Marmor: durchsichtiges dichtes Glas, mit weißer steiniger Rinde umgeben. — b. 100 : 101 : 333. Pulverig, schwach zusammengesintert. — c. 100 : 267 : 222. Unvollkommen geflossen, weiß, undurchsichtig, porcellanartig. — d. 100 : 334 : 222. Blassgraues durchsichtiges Glas von muschligem Bruche. — e. 100 : 167 : 222. Nur erweicht, blassgrau, von körnigem Bruche. — f. 100 : 100 : 111. Gut geschmolzen, halbglassig, dicht. — g. 100 : 67 : 111. Theils undurchsichtig, steinig, theils durchsichtig, glasig, von muschligem Bruche und Demantglanz. — h. 100 : 33 : 111. Weiß, undurchsichtig, von glänzendem, etwas blättrigen Bruche. — i. 100 : 16 : 111. Weiß, undurchsichtig, [429] matt, steinig. — Diejenigen dieser Flüsse, in welchen der Kalk wenigstens $\frac{1}{3}$ beträgt, sind durch Säuren zersetzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 190).

Folgende hierher gehörige Mineralien lassen noch keine sichere Berechnung zu:

Eudialyt. — X-System 3 und 3 gliedrig; Grundform spitzes Rhomboeder, Fig. 151. $r^3 : r^5 = 73^\circ 40'$; spaltbar nach p. Spec. Gew. 2,89. Härter als Apatit. Durchscheinend, röthlich. — Schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu graugrünem Schmelz; löst sich leicht in Borax zu einem schwach durch Eisen gefärbten Glase; wird leicht durch Phosphorsalz zersetzt, wobei das Kieselskelett so anschwillt, dass die Probe ihre Kugelgestalt verliert; löst sich in kohlen-saurem Natron zu einem strengflüssigen Glase. BERZELIUS. Wird durch Salz-säure völlig und unter Gallertbildung zersetzt.

Oerstedtit. — X-System 4 gliedrig, mit 3 quadratischen Oktaedern und beiden quadratischen Säulen, Winkel mit denen des Zirkons fast übereinstimmend. Spec. Gew. 3,629. Härter als Apatit. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; gibt mit Borax oder Phosphorsalz farbloses Glas; löst sich nicht in kohlen-saurem Natron. FORCHHAMMER.

Eudialyt.		Oerstedtit.	
	STROMMEYER.		FORCHHAMMER.
NaO	13,82	CaO	2,61
CaO	9,79	MgO	2,05
ZrO	11,10	FeO	1,14
Mn ² O ³	2,06	ZrO + TiO ²	68,96
Fe ² O ³	6,75	SiO ²	19,71
SiO ²	53,33	HO	5,53
HO	1,80		
Cl—O	1,03		
	99,66		100,00

[Eine ausführliche und interessante Uebersicht polymer-isomorpher Mineralien von SCHRECKER findet man *Pogg.* 70, 411, 545 und 71, 235, 445; eine Kritik derselben von NAUMANN *J. pr. Chem.* 39, 196, 401, RAMMELSBERG (*Handwörterb.* 3tes Suppl. 7, 20, 109); ein neues System der Mineralogie BERZELIUS (*Pogg.* 71, 445). W.]

Fernere Verbindungen des Siliciums.

Mit Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Silber und Platin.

SECHSZEHNTE CAPITEL.

T I T A N.

GREGOR. *Crell Ann.* 1791, 1, 40 und 103.

KLAPROTH. Dessen *Beiträge* 1, 233 u. 245; 2, 222 u. 226; 4, 153.

LOWITZ. *Crell Ann.* 1799, 1, 183.

RICHTER. *Ueber d. n. Gegenst. d. Chem.* 10, 104.

LAMPADIUS. *Samml. prakt. chem. Abhandl.* 2, 113; im Ausz. *Crell Ann.* 1796, 1, 259.

VAUQUELIN u. HECHT. *Journal des mines* 15, 20.

VAUQUELIN. *Ann. du Museum d'hist. nat.* T. 6. pag. 93; auch *A. Gehl.* 5, 464. — Ferner; *J. Phys.* 66, 345.

LAUGIER. *Ann. Chim.* 89, 306; auch *Schw.* 19, 54.

WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1823, 17 u. 400; auch *Schw.* 41, 83 und 42, 236; auch *Glüb.* 75, 220.

HEINR. ROSE. *Gilb.* 73, 67 u. 129. — *Pogg.* 3, 163; 12, 492; 15, 145; 16, 57; 24, 141; 42, 527.

WÖHLER. *Ann. Pharm.* 73, 34; 74, 212.

Menakan, Titane.

Geschichte. Das schon 1791 von GREGOR im Menakit als ein neues Metall-oxyd erkannte Titanoxyd wurde 1794 auch von KLAPROTH im Rutil gefunden, welcher die chemischen Verhältnisse des Titans genauer erforschte, die 1821 durch H. ROSE weiter untersucht worden sind. [WÖHLER fand 1849, dass die bisher für metallisches Titan gehaltenen kupferrothen Verbindungen theils aus Stickstofftitan, theils aus Cyanstickstofftitan bestehen. L.]

Vorkommen. Als Titansäure für sich im Rutil, Anatas und Brookit; als titansaures Salz im Titanit, Titanelsen, Perowskit, Greenovit, Mosandrit, Euxenit, Aeschnit, Polymignyt, Oerstedtit, [Enceladit, Schorlanit L.]; als Fluorititan im Warwikit; als Titansäure oder titansaures Salz in sehr kleiner Menge beige-mengt und unwesentlich; im Quarz von Rabenstein und im Korund von Piemont, FUCHS, in manchem Glimmer, PRSCHIER, [im Sericit, List, W.] im Crysoberill SEYBERT, im Achmit, v. KOBELL, im Pyrochlor, WÖHLER, und im Thon von Krakau und von Freiberg, KERSTEN. — Nach BRETT u. BIRD (*Pogg.* 34, 518) sollen die hessischen Tiegel 1 bis 30 Proc. Titansäure halten; allein WÖHLER u. SCHWARZENBERG (*Pogg.* 35, 507), ERDMANN (*J. pr. Chem.* 4, 496) und HERBERGER (*Repert.* 55, 62) fanden darin kein Titan. Eben so widerlegte MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 372) die Angabe von REKES *Phil. Mag.* J. 5, 398 u. 6, 201, nach welcher die Nebennieren und das Blut des Menschen Titan enthalten sollen.

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge von trockenem Fluor-Titan-Kalium und von Kalium, wo das Titan unter lebhafter Feuerentwicklung abgeschieden wird und zieht das gebildete Fluorkalium mit Wasser aus. BERZELIUS. — [WÖHLER nimmt die Reduction im bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vor; die erkaltete Masse wird mit vielem Wasser übergossen, die leichteren Titansäure haltigen Theile abgeschlämmt und das schwere Pulver mit lauem Wasser gewaschen und getrocknet. L.]

Titanoxyd, mit Oel oder wenig Kohle gemengt, wird in einem verschlossenen Kohlentiegel dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. VAUQUELIN, LAMPADIUS, LAUGIER. Die Reduction oder wenigstens die Schmelzung des reducirten Metalls gelingt nur sehr unvollkommen; sie gelang FARADAY (*Gilb.* 66, 188) nicht in einem Essenfeuer, worin hessische Tiegel schmelzen. — BERTHIER setzt ein Gemenge von 1 Th. Rutil, 1 trockenem kohleisuren Natron, 1 Schwefel und etwa auch $\frac{1}{5}$ Kohle im Kohlentiegel 2 Stunden lang dem heftigsten Feuer aus, und erhält ein Gemenge von Titanwürfeln mit Schwefeltitan und Titanoxydul-Natron; letzteres entfernt er durch Behandeln erst mit Wasser, dann mit kaltem Vitriolöl, und hierauf besetzt er das Schwefeltitan durch Schlämmen. Bei kürzerem Glühen erhält man weniger Titan und mehr Schwefeltitan.

Die *Reduction der Metalle im Kohlentiegel* wird im Allgemeinen auf folgende Weise vorgenommen: Als Schmelzgefäß dient entweder eine Probirtute (von der Form eines Kelchglases), oder ein gewöhnlicher Tiegel, der mit Thonbrei auf einer Unterlage von gebranntem Thon zu befestigen ist. Das Schmelzgefäß muss aus hessischem oder anderm sehr strengflüssigem Thon bestehen. Entweder drückt man an seinen Boden und seine Wandungen eine dicke Schicht Kleinfuß, oder mit Wasser oder Kleister oder Oel angemachtes Kohlenpulver fest; oder man füllt es mit einem steifen Teig von Kohlenpulver und dünnem Thonbrei völlig an, und bohrt nach dem Trocknen desselben mittelst des Messers eine nicht ganz bis auf den Boden gehende cylindrische Vertiefung, die Spur, hinein. Das Metalloxyd wird entweder für sich in die Spur eingedrückt, oder zuvor mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, wodurch es an Volum verliert; oder mit Kohle oder Kleinfuß und Oel zugleich angemacht. Die Kohle darf höchstens etwa so viel betragen, dass dadurch dem Metalloxyd die Hälfte seines Sauerstoffs in Gestalt von Kohlenoxyd entzogen werden kann, also auf

8 Th. Sauerstoff im Oxyd etwa 3 Th. Kohle; denn da die Wandungen des Kohlentiegels dem Metalloxyd ebenfalls Sauerstoff entziehen, so kann im Gemenge unverbundene Kohle bleiben, und durch ihre Zwischenlagerung die Vereinigung des reducirten Metalls zu einer zusammenhängenden Masse, dem *Regulus* oder *Metallkönig*, hindern. Jedenfalls erfolgt die Reduction bei [432] mäfsigem Kohlenzusatz schneller, als durch den blofsen Kohlentiegel. Sonst fügte man dem Metalloxyd auch ein Flussmittel zu, wie Borax, Glas u. s. w.; dieses befördert allerdings die Vereinigung des reducirten Metalls zu einem König, kann aber auch eine Verunreinigung desselben mit Natrium, Silicium u. s. w. veranlassen. — Nachdem das Metalloxyd in die Spur fest eingedrückt ist, füllt man ihren oberen Theil noch mit Kohlenstaub oder Kleinfurks aus, die man fest drückt, klebt den Deckel mit Thon auf das Schmelzgefäfs fest, setzt dieses in die Esse, z. B. in den Gebläseofen von SEFSTRÖM (*Pogg.* 15, 612) oder von MOHR (*Ann. Pharm.* 27, 229), lässt es nur langsam zum Glühen kommen, damit es nicht springe, und erhält es dann unter fleissigem Nachgeben von kleinen Kohlen oder Koken, so dass es immer mit glühenden Kohlen umgeben bleibt, und unter öfterm Stören mit einer dünnen Eisenstange, damit nirgends ein leerer Raum im Ofen entstehe, gegen welchen hin sich das Schmelzgefäfs bis zum Umfallen neigen könnte, $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang in der Weifsglühhitze. Hierauf lässt man die Kohlen unter fortwährendem Blasen so weit niederbrennen, dass man das Schmelzgefäfs mit der Zange fassen kann, nimmt es nach Aufhören des Blasens sogleich, ehe die Schlacke, durch welche es am Ofen fest klebt, erstarrt ist, behutsam heraus, und lässt es langsam abkühlen.

CLARKE will aus Titanoxyd vor dem Knallgasgebläse ein silberweisses Metallkorn erhalten haben.

[*Eigenschaften.* Dunkelgraues, schweres, unkrystallinisches Pulver; erscheint bei 100facher Vergröfserung als zusammengesinterte Klumpen von der Farbe und dem vollkommenen Metallglanze des Eisens. Durch Druck nimmt es keine andere Farbe an. — Fängt schon bei 100° an für sich das Wasser zu zersetzen. — Wird von Salzsäure beim Erwärmen unter starker Wasserstoffentwicklung aufgelöst. WÖHLER. L.]

[433] *Atomgewicht des Titans:* 24,295 H. ROSE, 23,665 MOSANDER; also im Mittel ungefähr 24. [314,7 oder 25,17 PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* 3, 20, 257). L.]

Verbindungen des Titans.

Titan und Sauerstoff.

A. Titanoxydul.

Folgende Erfahrungen machen das Dasein eines Titanoxyduls wahrscheinlich:

Setzt man mit Oel zu einem Telg angemachte Titansäure im Kohlentiegel einem 6stündigen Gebläsefeuer aus, so zeigt sich aufsen eine braune Lage; dahinter eine mit Höhlungen versehene Lage, in welchen sich goldfarbene Theilchen zeigen, und der Kern ist eine dichtere, aus kleinen, blauschwarzen glänzenden Nadeln bestehende Masse [wohl Titanoxydul]. LAUGIER.

Glüht man Titansäure, ohne sie mit etwas Kohlgem zu mengen, heftig im Kohlentiegel, so zeigt sich die Masse aufsen mit einer krystallischen kupferrothen Rinde umgeben; aber der innere Theil [434] ist schwarz, gibt einen grauen, etwas glänzenden Strich, löst sich in keiner, selbst nicht in einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure, oxydirt sich nur höchst langsam beim Glühen an der Luft, und kaum durch schmelzenden Salpeter, und löst sich vor dem Löthrohr im Phosphorsalz zu einem schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthrothen Glase. BRAZELIUS.

Die Titansäure verliert, für sich im Kohlentiegel weifs geglüht, blofs 5 bis 6 Proc. Sauerstoff; die erhaltene schwarze Masse ist daher wohl als ein Gemisch von Titansäure mit Titanoxydul zu betrachten. Sie färbt das Glas amethystroth; sie gibt mit stärkeren Säuren, nicht mit Essigsäure, weinrothe Lösungen. Aus

diesen fällt Ammoniak ein schön blaues, gallertartiges Hydrat, welches aber das Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell zersetzt, und sich in weisse Titansäure verwandelt. — Glüht man mit 12 Proc. Kohle gemengte Titansäure heftig im Kohlentiegel, so verliert sie 13 bis 16 Proc. Sauerstoff, und ist in eine gelbbraune, metallglänzende, körnige, leicht zerreibliche Masse verwandelt. — Bei 24 Proc. Kohle verliert die Titansäure höchstens 20 Proc. Sauerstoff, und lässt einen durch Kohle schwarz gefärbten Kuchen. Bei den Versuchen mit Kohle entstand vielleicht Oxydul, mit metallischem Titan umgeben. BERTRIKK (*Ann. Chim. Phys.* 50, 374).

Glüht man Titansäure mit Feile von gereinigtem Zink im verschlossenen Tiegel bis zur Verdampfung des Zinks, und zieht aus dem Rückstande das übrige Zink durch Salzsäure, so bleibt die Titansäure mit unverändertem Gewicht als schwarzes Pulver zurück, welches beim Glühen an der Luft ohne Gewichtszunahme wieder weifs wird. H. ROSK.

Man erhält bei dem eben angegebenen Verfahren von ROSK ein schwarzes Pulver, wenn man gelinde glüht. Erhitzt man dagegen 1 Th. Titansäure mit 10 Th. Zink in einem Glaskolben, dessen Ende fein ausgezogen ist, und der sich in einem mit Sand gefüllten Thontiegel befindet, bis alles Zink sublimirt ist, so liefert der Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure ein tief indigblaues Pulver. — Auch erhält man ein schmutzigblaues Pulver, wenn man die Dämpfe des Zinks über, in einer Porcellanröhre glühende Titansäure (oder saures titansaures Natron) leitet, und die grünblaue Masse durch Salzsäure von Zink und Kadmium befreit. — Das blaue Pulver wird beim Glühen in Sauerstoffgas unter etwas Gewichtszunahme dunkelgelb, beim Erkalten blasser, und Salzsäure zieht hierauf noch etwas Zink und Kadmium aus. KERSTEN (*Pogg.* 50, 313; auch *J. pr. Chem.* 20, 373).

Thon, welcher Titansäure hält, färbt sich beim Glühen mit desoxydiren den Substanzen blau. Die Muffeln aus Titansäure-haltigem Thon von Krakau, welche zur Zinkdestillation dienen, sind theilweise verschlackt, und dann schön violett-blau. Meissner Porcellanthon, mit Zinkoxyd, Kohle, Zucker und Wasser zu einem Teig gemacht, erst schwach geglüht, dann in lutirten Tiegel heftig, färbt sich theils hellblau, theils durch Kohle schwarz, wird aber dann beim schwachen Glühen an der Luft ebenfalls blau. Ohne Zinkoxyd erhält man keine blaue Färbung des Thons. Die aus Titansäure-haltendem Lehm und Kokenklein dargestellte Gestellmasse der Freiburger Oefen zeigt sich nach Beendigung des Schmelzprocesses lavendelblau gefärbt. KERSTEN.

Verschiedene Flüsse, in welchen Titansäure gelöst ist, färben sich durch desoxydirende Mittel violettblau. — So der Borax oder das Phosphorsalz beim Einwirken der innern Löthrohrflamme. BERZELIUS.

Ein Gemenge von Kali- oder Natron-Glas mit Titansäure in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich Zink oder ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohle befindet, liefert theils ein schwarzes, theils ein schmutzig violettes Glas. — Ein Gemenge von Kieselerde, Alaunerde, Kalk und 5 Proc. Titansäure, auf dieselbe Weise mit Zink behandelt, gibt einen lavendelblauen, und mit Zinn, statt Zink, einen schön [435] blauen Schmelz; bei 10 Proc. Titansäure ist er dunkelblau; es ist starke Hitze und völlige Abhaltung der Luft nöthig. KERSTEN. — Auch die blaue Färbung vieler Seclacken ist von Titanoxyd abzuleiten. BERTRIKK. — Die blaue Färbung mancher rührt jedoch nicht von Titan her, sondern vom Uebergang in Reaumursches Porcellan. FOURNET (II, 348).

Zink, Zinn und Eisen, und in der Wärme auch Kupfer färben die Auflösung des Titanoxyds in verschiedenen Säuren zuerst violett oder roth, und fällen dann ein eben so gefärbtes Pulver, vielleicht Titanoxydul, mit Zinkoxyd u. s. w. verbunden. Denselben Niederschlag erhält man bei Zusatz von Alkali zu der durch die genannten Metalle gefärbten Lösung. Er sei durch längere Einwirkung des Metalls, oder durch Alkali erhalten, so geht er bald in weisse Titansäure über, theils vermöge des Zutritts der Luft, theils, wenn diese abgehalten ist, nach H. ROSK und BERTRIKK durch Zersetzung des Wassers. Bei behutsamem Zusatz von Alkali wird nach BERTRIKK aus der gefärbten Lösung zuerst weisse Titansäure gefällt, dann das farbige Oxydul.

[In der Lösung von metallischem Titan in Salzsäure bringt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung blau wird und bald in weisses Oxyd übergeht. L.]

Wird trocknes Titanoxyd in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas heftig geblüht, so wird es schwarz und erleidet einen beträchtlichen Gewichtsverlust. Aus der Bestimmung des gefundenen Gewichtsverlustes schließt EDELMAN, dass dabei Ti_2O_3 entsteht. Die Masse wird von Salpeter – oder Salz – Säure nicht angegriffen, gibt aber mit Schwefelsäure eine violette Lösung. EDELMAN (*Ann. Chim. Phys.* 20, 385). W.]

B. Titanoxyd, Titansäure. TiO_2 .

Oxyde de Titane. — Findet sich als Rutil, Anatas und Brookit.

Bildung. Metallisches Titan verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit außerordentlichem Glanze. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es augenblicklich mit blendendem blitzähnlichen Feuer. In eine Flamme gestreut, verbrennt es noch hoch über derselben mit glänzendem Funkensprühen. WÖHLER. — Mit Mennige oder Kupferoxyd gemischt verbrennt das metallische Titan mit so heftiger Feuerentwicklung, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. — Die Verbindungen des Titans mit Stickstoff verbrennen beim Erhitzen an der Luft zu reiner Titansäure. H. ROSE, LIEBIG, WÖHLER. — Cyanstickstoff-Titan oxydirt sich langsam an der Luft, läuft schwarz an und verwandelt sich endlich in weißes Oxyd. L.] — Salpeter oxydirt dasselbe in der Glühhitze oberflächlich, mit purpurner oder blauer Färbung; Borax und kohlen-saures Natron wirken bloß in dem Verhältnisse ein, als sich das Metall an der Luft oxydirt. Zusatz von oxydirendem, Salpeter zu Borax, und von wenig kohlen-saurem Natron, welches die Vereinigung des Boraxes mit dem Salpeter befördert, bewirkt, dass sich das Titan im Borax schnell als Säure löst, worauf Wasser aus der Probe ein weißes, in Säuren lösliches Pulver (saures titansaures Natron) abscheidet. WOLLASTON. — Glühendes Cyanstickstofftitan verwandelt sich in einem Strom von Wasserdampf unter rascher Wasserstoffgasentwicklung in Titansäure. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 355).

Darstellung. Als Material dient Rutil (Titansäure, durch Eisenoxyd und Manganoxyd, bisweilen auch mit Zinnoxid, Kiesel- und Alaun-Erde verunreinigt) und Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Letzteres kann man durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure vom meisten Eisen befreien. [436] 1. Man schmelzt 1 Th. gepulverten Rutil, oder mit Salzsäure behandeltes Titaneisen, mit 2 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, LAUGIER, oder mit 3 Th. kohlen-saurem Kali, H. ROSE, im Platintiegel, Silbertiegel, Kohlentiegel oder irdenen Tiegel, behandelt die Masse mit kaltem Wasser und wäscht das darin unlösliche, mit Eisenoxyd verunreinigte, saure titansaure Kali so lange aus, bis es anfängt mit dem Waschwasser durchs Filter zu gehen und es milchig zu machen. Im Wasser löst sich das überschüssige Kali in Verbindung mit Mangansäure, Zinnsäure, Kieselerde, Alaunerde und einer Spur Titansäure; sobald das Wasser nicht mehr viel Kali enthält, läuft das saure titansaure Kali mit ihm durchs Filter. — Zur Abscheidung des Eisenoxydes dienen folgende Weisen:

a. Man löst den gewaschenen Rückstand in kalter und concentrirter Salzsäure, was langsam erfolgt, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt und bringt sie zum Sieden, befördert die vollständigere Fällung des Titanoxyds durch Klee-säure oder klee-saures Ammoniak, und glüht den ausgewaschenen Niederschlag. LAUGIER. Statt der Klee-säure dient auch Schwefelsäure. Doch reißt in beiden Fällen das Titanoxyd etwas Eisenoxyd mit sich nieder, daher es nach dem Glühen auch in der Kälte etwas gelblich er-

scheint. H. ROSE. — b. Man verdünnt die Lösung des gewaschenen Rückstandes in concentrirter Salzsäure mit Wasser, filtrirt und hält sie lange im Kochen, wodurch fast alles Titanoxyd (eisen- und manganhaltig) gefällt wird. Man bringt dieses noch heiß aufs Filter, und wäscht es, da es beim Auswaschen mit reinem Wasser, besonders mit kaltem, als eine Milch durchs Filter geht, mit salzsäurehaltigem kochenden Wasser aus (welches freilich etwas Oxyd löst, das sich durch Abdampfen der Flüssigkeit wieder erhalten lässt), löst das ausgewaschene Oxyd, um es von allem Eisenoxyd zu befreien, im frischen Zustande in concentrirter Salzsäure, fällt es wieder durch Verdünnen mit Wasser und Kochen, wäscht es mit heißem salzsäurehaltigen Wasser und wiederholt diese Operation gegen 5 Mal, bis eine Probe nach dem Glühen und Erkalten schneeweiß erscheint. Es bleibt hierbei viel Titanoxyd in den Salzsäure-haltigen Filtraten, was sich aber durch Fällung wieder gewinnen lässt. H. ROSE. — c. Man fällt die salzsäure Auflösung des ausgewaschenen Rückstandes durch Ammoniak, digerirt den gewaschenen Niederschlag, der eine chemische Verbindung von Titanoxyd mit Eisenoxyd und Manganoxyd ist, mit Hydrothion-Ammoniak, welches das etwa vorhandene Zinnoxid löst und das Eisen- und Mangan-Oxyd in Hydrothion-Eisen- und Mangan-Oxydul verwandelt, die sich durch Salzsäure ausziehen lassen, während das reine Titanoxyd bleibt. H. ROSE. — d. Man versetzt die salzsäure Lösung mit Weinsäure und Wasser, übersättigt mit Ammoniak, welches bei Gegenwart von genug Weinsäure keinen Niederschlag bewirkt, [437] fällt Eisen (und Mangan) durch hydrothionsaures Ammoniak, filtrirt, dampft ab und glüht den Rest unter der Muffel, wo das reine Oxyd bleibt. Hier ist eine Verunreinigung mit Kalk möglich, da die käufliche Weinsäure Kalk hält. H. ROSE. — e. Man löst den gewaschenen Rückstand in kalter Salzsäure von mittlerer Stärke, verdünnt die Auflösung mit sehr viel Wasser, sättigt sie mit Hydrothiongas, filtrirt, falls etwa ein Niederschlag von Schwefelzinn erfolgt, schlägt aus dem Filtrat in einer verschlossenen Flasche durch Ammoniak das Titanoxyd nebst Hydrothion-Eisenoxydul nieder, lässt ruhig stehen, decanthirt die Flüssigkeit vom Niederschlage, übergießt diesen mit überschüssiger wässriger, schwefliger Säure, welche alles Hydrothion-Eisenoxydul löst, wäscht das ungelöst bleibende Titanoxyd aus und glüht es. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 362; auch *Ann. Pharm.* 5, 246). — f. Man kocht die salzsäure Lösung des Eisenoxyd-haltenden Titanoxys mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak, so lange der Niederschlag zunimmt, filtrirt und wäscht bei abgehaltener Luft, damit sich kein Eisen oxydire und niederfalle. Alles Eisen bleibt als Oxydul in der Flüssigkeit, alles Titanoxyd fällt nieder. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 85).

2. Man leitet über sehr fein gepulvertes Titaneisen oder Rutil, welches in einer Porcellauröhre heftig glüht, Hydrothiongas, so lange sich noch Wasser erzeugt, digerirt das erhaltene Gemenge von Titansäure und Schwefeleisen mit concentrirter Salzsäure, welche das Eisen unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel löst, wäscht die Titansäure mit Wasser aus und glüht sie. Da sie noch etwas Eisen hält, und daher rüthlich erscheint, so nimmt man mit ihr noch einmal denselben Process vor, und erhält sie vollkommen weiß und rein. Auf diese Weise lässt sich alle eisenhaltige Titansäure reinigen.

Glüht man das Porcellanrohr nicht heftig, so erhält man eine Titansäure, die beim Auswaschen mit durchs Filter geht. — Oder am besten: Man schmelzt das geschlämmte Titaneisen im hessischen Tiegel mit Schwefel, behandelt das erhaltene Gemenge von Titansäure, Schwefeleisen und Eisenoxyd (durch Luftzutritt) mit Salzsäure, wäscht und glüht die noch durch Eisengehalt rothe Titansäure, und behandelt sie dann im Porcellanrohr mit Hydrothiongas, wie oben. H. ROSE.

3. Man trägt ein Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Titanschörl, 1 bis 2 Th. kohlensaurem Natron und $\frac{1}{2}$ bis 1 Th. Schwefel nach und nach, in Verhältniss, als sich die Masse setzt, in einen glühenden Kohlentiegel, erhält die Masse bei mäßigem Glühen einige Zeit in teigigem Fluss, pulvert die schwarze, wie Gagat glänzende Masse, welche das meiste Titan als Oxydul enthält, vertheilt sie in ausgekochtem Wasser, decanthirt dieses, behandelt den Bodensatz [438] kalt mit verdünnter Schwefelsäure, welche alles Eisen und einen Theil des Titanoxyduls löst, und schlägt letzteres aus der Auflösung durch behutsam zugefügtes kohlensaures Natron nieder, während das Eisenoxydul gelöst bleibt. Das nicht von der verdünnten Schwefelsäure Gelöste erwärmt man mäßig mit Vitriolöl und erhält so eine fast eisenfreie Lösung des Oxyduls. Das auch vom Vitriolöl nicht Gelöste ist ein Gemenge von Kohle und Titansäure, die nach dem Rüsten völlig eisenfrei und weifs zurückbleibt. Am besten ist es, zuerst den Rutil mit dem kohlensauren Natron im Silbertiegel zu schmelzen, dann die gepulverte Masse mit Schwefel im Kohlentiegel. BERTHIER.

4. Man setzt Rutilpulver mit kohlensaurem Natron im Kohlentiegel dem Essenfeuer aus, zerstößt den schwarzen krystallischen Kuchen, treibt das Pulver durch ein Sieb, auf welchem viel Eisenkörner bleiben, zieht den grössten Theil des mit durchs Sieb gegangenen Eisens durch den Magnet aus, und den Rest durch concentrirte Salzsäure, die zugleich etwas Titanoxydul mit weinrother Farbe löst, kocht den nicht in Salzsäure löslichen Rückstand mit Vitriolöl, worin er sich völlig löst, dampft ab und glüht, so bleibt Titansäure mit einer Spur Eisen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 304).

5. Man bereitet aus Rutil nach Weise 2 (II, 425) Chlortitan, löst es in Wasser, fällt das Titanoxyd durch Ammoniak und glüht.

[6. Man schmelzt fein geriebenen Rutil (oder Titaneisen) mit der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Kali's in einem Platintiegel und löst die gepulverte Masse in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure. (Hat man Titaneisen angewandt, so bleibt das meiste Eisenoxyd ungelöst zurück.) Das sich hierbei bildende Fluortitankalium wird durch Erhitzen zum Sieden, nöthigenfalls unter Hinzufügung von mehr Wasser gelöst (dies kann, wenn ein Ueberschuss von Flusssäure vermieden ist, in gläsernen Gefäßen geschehen); beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes aus. Dieses wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Seine Lösung in heissem Wasser wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht. — Um aus der eisenhaltigen Mutterlauge noch reine Titansäure zu gewinnen, wird sie kalt mit verdünntem Ammoniak vermischt (hat man Titaneisen angewandt, so

wird zuvor Chlorwasser oder unterchlorigsaures Alkali zur höheren Oxydation des Eisens zugesetzt); hierdurch wird alles Eisenoxyd mit sehr wenig Titansäure gefällt. Die Flüssigkeit wird schnell abfiltrirt und zum Sieden erhitzt, wodurch alle Titansäure als reines titansaures Ammoniak gefällt wird. Dieses wird wie oben behandelt. WÖHLER. L.]

Eigenschaften. Die natürliche Titansäure ist trimorph: a. *Rutil*, *Titanschörl*. — X-System 4gliedrig; Fig. 28, 29; Fig. 39, ohne p-Fläche, dagegen mit a-Flächen (des zweiten Quadratoctaeders) und mit Abstumpfungen der Seitenkanten zwischen q und r (wodurch eine 16-seitige Säule entsteht), u. a. Gestalten, besonders hemitropische Zwillinge; $e : e' = 123^\circ 4'$; $a : q = 122^\circ 51'$; spaltbar nach q und r. HAUY. Spec. Gew. 4,249 Mohs. Weicher als Quarz. Durchscheinend, braunroth, von braungelbem Pulver.

b. *Anatas*. X-System quadratisch. Spitzes Quadrat - Oktaeder. Fig. 21, oft entscheidet (p-Fläche), oder mit 4 Flächen zugespitzt. Fig. 22. $e : e' = 97^\circ 38'$; $e : e'' = 137^\circ 10'$; $p : e = 111^\circ 25'$; spaltbar nach e und p. HAUY. Spec. Gew. 3,826 Mohs. Härter als Apatit. Durchscheinend, blau, ins Braune, Rothe und Schwarze, von grauweißem Pulver.

[c. *Brookit* von SORET aufgefunden und von LEWY beschrieben. — X-System 2 u. 2gliedrig. $\Gamma a : a' = 126^\circ 31'$; $u' : a^3 = 72,0$; $u' : u = 100$. Blätterdurchgänge nach u und u'. LEWY. L.] Hat genau die Farbe und den Glanz des Rutil und ist wie dieser in allen Säuren, außer in kochendem Vitriolöl, unlöslich. Findet sich in undurchsichtigen Krystallen von 4,167 bis 4,165 spec. Gewicht, das sich durch Glühen erhöht. Ein Stück von SNOWDON theilt nach einer Analyse von ROSE neben Titanoxyd nur 1,41 Proc. Eisen. W.]

[Der ARKANSIT SHEPARD'S ist eine Abänderung des Brookit, die sich nur durch etwas geringeres spec. Gewicht, elsenswarze Farbe und den Habitus seiner Krystalle von diesem auszeichnet. L.]

Künstliche Titansäure. Weißes Pulver, von 3,9311 spec. Gew., welches bei jedesmaligem Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt. Die durch Ammoniak gefällte erscheint nach H. ROSE nach dem Glühen als eine bräunliche, feste, demantglänzende, dem Rutil ähnliche Masse. Geschmacklos; röthet denjenigen Theil [439] der Lackmustinctur, den sie in sich saugt. H. ROSE. Nur im Knallgasgebläse schmelzbar. — Durch ihr Verhalten gegen Flüsse ausgezeichnet (II, 435).

Ti	24	60
2 O	16	40
TiO ²	40	100

$$(TiO^2 = 303,66 + 200 = 503,66. \text{ BERZELIUS.})$$

[Nach ROSE (Ann. Pharm. 53, 267) kann die Titansäure zwei allotropische Zustände annehmen: TiO^{2u} wird aus den Lösungen durch Ammoniak gefällt und ist sowohl feucht, als nach vorsichtigem Trocknen, wenn dabei keine höhere Temperatur angewendet wurde, in verdünnten Säuren löslich; ihre Lösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Beim Glühen zeigt sie eine vorübergehende Lichterscheinung, $TiO^{2\beta}$, wird beim Kochen einer Lösung von Titansäure in einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, ausgeschieden und entsteht beim Glühen von $TiO^{2\beta}$. Unlöslich in allen Säuren, mit Ausnahme von kochendem Vitriolöl, worin sie sich langsam löst. Verglimmt nicht beim Glühen und wird nach dem Erkalten wieder weiß. W.]

Zersetzungen. 1. Durch Kalium oder Natrium beim Rothglühen unter mäßiger Feuerentwicklung zu Alkali und einem schwarzen Pul-

ver, welches keinen Metallglanz annimmt, und ein Gemenge von Titan und Titansäure [oder Titanoxydul?] zu sein scheint. H. ROSE. — 2. Durch Kohle in der Weifsglühhitze zu Metall. (Vergl. Bd. II S. 430.) — 3. Durch Schwefelkohlenstoff in starker Glühhitze in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefeltitan. H. ROSE. Hydrochlongas ertheilt in der Glühhitze der Titansäure eine schwarze Farbe, die beim Glühen an der Luft wieder vergeht. H. ROSE. — Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas sind in der Glühhitze ohne Wirkung. Im Knallgasgebläse schmilzt nach PFAFF der Rutil aus Norwegen zuerst zu einer Schlacke, und wird dann zu einem, wie es scheint, bleigrauen Metallkorn [Eisen?] reducirt. PFAFF.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Titansäurehydrat*. — Durch Fällendes in Säuren aufgelöstes Titanoxyds mittelst eines Alkali's oder durch Zersetzen des titansauren Kali's mit Salzsäure. Weifs; im frischen Zustande flockig, aufgequollen, bisweilen, besonders nach der zuletzt genannten Weise dargestellt, etwas gallertartig; es geht beim Auswaschen mit Wasser als eine weisse Milch durchs Filter und verstopft dasselbe; dieses findet nicht statt, wenn das Wasser eine Säure, ein Alkali oder ein Salz enthält; das durch das Kochen einer verdünnten Lösung gefällte Hydrat überzieht sich beim Trocknen mit einer braunen glänzenden Rinde. ROSE. Durch Erhitzen verliert es sein Wasser; dabei schwärzt es sich nach CHEVREUL (*Ann. Chim. Phys.* 13, 249) anfänglich und zeigt dann ein Erglimmen. — Ob diese *gefällte Titansäure* anderes, als hygroskopisches Wasser enthält und wie viel, ist noch nicht entschieden; vielleicht ist sie nach dem Trocknen als trockne amorphe Titansäure zu betrachten, und nur im frisch abgeschiedenen gallertartigen Zustande als Hydrat. [Durch Ammoniak gefälltes und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Titanoxyd besteht aus $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit etwas Ammoniak, das nicht ausgewaschen werden kann und dessen reducirender Wirkung die beim Glühen eintretende Schwärzung zugeschrieben werden muss. H. ROSE (*Ann. Pharm.* 53, 267). W.]

b. Mit Säuren zu *Titanoxydsalzen*. Die Affinität des Titanoxyds zu den Säuren ist sehr gering. Das natürliche krystallisirte Oxyd und das geglühte lösen sich blofs in Flusssäure, und, fein gepulvert, in kochendem Vitriolöl. Man mufs deshalb den übrigen Säuren das Titansäurehydrat darbieten, oder das nach dem Schmelzen des Titanoxyds mit kohlensaurem Kali und Auswaschen mit Wasser bleibende saure titansaure Kali; die Auflösung erfolgt langsam, schneller und reichlicher bei Anwendung kalter oder sehr schwach erwärmter concentrirter Säuren, sehr wenig bei Anwendung heifser verdünnter. Die durch Ammoniak gefällte [440] Titansäure, mit kaltem Wasser gewaschen, löst sich am leichtesten; die mit heifsem Wasser gewaschene minder vollständig, noch schwerer und unvollständiger die aus der verdünnten salzsauren Lösung durchs Kochen gefällte. H. ROSE. — Die Auflösungen sind theils gelb, theils farblos; sie schmecken sehr herb und sehr sauer. Sie liefern beim Abdampfen einen nicht krystallischen Rückstand, der, wenn beim Abdampfen Säure entwichen ist, sich nicht mehr völlig in Wasser löst. — Zinn, Zink und Eisen ertheilen den sauren Lösungen des Titanoxyds zuerst eine blaue Farbe, und schlagen dann ein, bei Zinn purpurrothes, bei Zink violettes, bei durchfallendem Licht rothbraunes Pulver (von Titanoxydul?) nieder, welches nach einigen Tagen wieder zu weifsem Oxyd wird. Die salzsaure Lösung färbt sich beim

Kochen mit Kupfer nach einiger Zeit kirschroth, und gibt dann mit Ammoniak einen dunkelkirschrothen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit wieder in weiße Titansäure verwandelt. FUCHS (*J. pr. Chem.* 18, 495). — Die Lösungen des Titanoxys werden durch Siedhitze zersetzt, besonders, wenn sie keinen Säureüberschuss enthalten und mit Wasser verdünnt sind, indem das Titanoxyd um so vollständiger, je weniger die Säure vorherrscht, in einem schwieriger löslichen Zustande, als ein basisches Salz niederfällt. Schwefligsaures Ammoniak, mit den Salzen so lange gekocht, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, fällt alles Titanoxyd, leicht zu waschen, frei von schwefliger Säure. BERTHIER. — Phosphor-, Schwefel-, Arsen-, Klee- und Wein-Säure und ihre Alkali-Salze (nicht Salpeter-, Essig und Citronen-Säure) schlagen aus der möglichst neutralen salzsauren Lösung ein weißes Salz nieder (vollständiger in der Hitze), welches in überschüssiger Salzsäure, so wie in der überschüssigen fällenden Säure selbst löslich ist. — Reine, kohlensaure und Hydrothion-Alkalien schlagen unter Freiwerden von Kohlensäure oder Hydrothion weiße gallertartige Flocken von Hydrat, welches sich nur im Ueberschuss des kohlensauren Alkali's ein wenig löst, nieder. Bei Gegenwart von Eisen ist der durch Hydrothion-Alkalien erzeugte Niederschlag durch beigemengtes gewässertes Schwefeleisen grün oder schwarz gefärbt. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen dicken gelbrothbraunen, im überschüssigen Cyaneisenkalium löslichen Niederschlag. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder starkem Säureüberschuss ist der Niederschlag durch beigemengtes Berlinerblau dunkelgrün gefärbt. — Galläpfeltinctur in größerer Menge erzeugt einen dicken braunrothen Niederschlag. — Hydrothion fällt nicht die Titanoxysalze.

c. Mit Salzbasen zu *titansäuren Salzen*. — Diese kommen theils natürlich vor, theils lassen sie sich durch Zusammenschmelzen und zum Theil auch auf nassem Wege darstellen. Sie lösen sich im feingepulverten Zustande in mäßig erwärmter concentrirter Salzsäure; verdünnte kochende [441] scheidet aus ihnen das meiste Titanoxyd als weißes Pulver ab. Sie sind meistens in Wasser unauflöslich.

Kohlensaures Titanoxyd scheint nicht zu existiren.

Titan und Phosphor.

A. *Phosphortitan*. — Durch heftiges Glühen des phosphorsauren Titanoxys mit Kohle und etwas Borax erhielt CHENEVIX ein weißes, sprödes, körniges, vor dem Löthrohre schmelzendes Phosphortitan.

B. *Phosphorigsaures Titanoxyd*. — Man fällt in Wasser gelöstes Chlortitan durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifach-Chlorphosphor. — Weißer Niederschlag, welcher beim Glühen in einer Retorte Phosphor-Dampf-haltendes Wasserstoffgas entwickelt, und einen schwarzen Rückstand lässt, worin die Titansäure nicht zu Oxydul reducirt ist. H. ROSE (*Pogg.* 9, 47.)

C. *Phosphorsaures Titanoxyd*. — Fällt beim Vermischen der Phosphorsäure mit salzsaurer Titanoxyd-Lösung in weißen voluminösen Flocken nieder, die sowohl in überschüssiger Phosphorsäure, als in überschüssiger Titanlösung auflöslich sind, und die zu einer gummiartig glänzenden Masse eintrocknen. Enthält die Titanlösung Eisenoxyd, so wird dieses vollständig mitgefällt. H. ROSE.

Titan und Schwefel.

A. *Schwefel-Titan*. — 1. Man leitet über, durch Anfeuchten, Pressen und Trocknen zu größeren Massen vereinigte, im Porcellanrohre heftig glühende, Titansäure sehr langsam, gegen 6 Stunden lang, aus einer am einen Ende des Rohrs angebrachten, mäßig erwärmten Retorte Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt, leitet das sich am andern Ende neben unzersetztem Schwefelkohlenstoffdampf entwickelnde kohlen-saure Gas unter Wasser, und nimmt den Apparat erst nach dem Erkalten aus einander. Es bleibt leicht ein Theil der Titansäure unzersetzt; auch erzeugt sich etwas schwarzes Schwefeltitan, wahrscheinlich Einfach-Schwefeltitan. H. ROSE. — 2. Man glüht ein Gemenge von 1. Th. Rutil, 1 trockenem kohlen-sauren Natron, 1 Schwefel und etwa auch $\frac{1}{5}$ Th. Kohle, fest in den Kohlentiegel eingedrückt und mit Kohle bedeckt, heftig, doch nicht so stark und lange, wie bei der Darstellung des von VAUQUELIN, LAMPADIUS und LAUGIER erhaltenen Körpers. (II, 415). Die geschmolzene dichte, schwarze Masse hält viele gelbe Blättchen vom Schwefeltitan. Man verkleinert die Masse gröblich, digerirt sie mit Wasser, decanthirt die Lösung des Schwefelnatriums vom schwarzen Schlamm, behandelt diesen mit Vitriolöl, welches viel Titan (?) löst und wäscht das zurückbleibende Schwefeltitan mit Wasser. Sind ihm noch schwarze Körner von Titanoxydul beigemengt, so schmelzt man es [442] nochmals mit kohlen-saurem Natron und Schwefel; beträgt das Titanoxydul weniger, so schlämmt man von diesem das leichtere Schwefeltitan ab. BERTHIER. — [3. Wenn ein Gemenge von Zweifach-Chlortitan und Hydrothion durch ein zum Rothglühen erhitztes Rohr strömt, so bedeckt sich die Röhre mit einer Schicht von metallglänzenden Krystallschuppen, die die gelbe Farbe des Musivgoldes haben. In feuchter Luft riechen sie schwach nach Hydrothion, sind unlöslich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, lösen sich aber in Königswasser ohne erheblichen Rückstand. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* 20, 385). W.] — Dunkelgrüne, durch den Strich messinggelb werdende, gleich Talk abfärbende und der Haut beim Einreiben einen messinggelben Ueberzug ertheilende Masse. H. ROSE. Bronzegelbe, oft breite Blättchen. BERTHIER.

			EBELMEN.
Ti	24	42,86	44,05
2 S	32	57,14	56,40
TiS ²	56	100,00	100,45 W.]

Verbrennt beim Glühen an der Luft leicht zu Titansäure und sich verflüchtigender schwefliger Säure. Verpufft in der Hitze mit Salpeter. Wird durch trocknes Chlorgas, welches man darüber leitet, in Chlorschwefel und Chlortitan zersetzt. Die dem Schwefeltitan etwa beigemengte Titansäure bleibt zurück. — Erhitzt sich mit Salpetersäure und zerfällt unter Entwicklung von Salpetergas in Titansäure und in Schwefel. Wird durch warme Salpetersalzsäure zu größtentheils ungelöst bleibender Titansäure und zu Schwefelsäure oxydirt. Löst sich langsam, unter Entwicklung von Hydrothion, in Salzsäure. H. ROSE. — Zersetzt in ziemlich starker Glühhitze den Wasserdampf sehr leicht und verwandelt sich unter Entwicklung von Hydrothiongas und viel Wasserstoffgas in Titansäure. REGNAULT. [Das freie Wasserstoffgas rührt vielleicht

von durch die Hitze zersetztem Hydrothiongas her; hiernach müsste Schwefel frei werden.] — Zerfällt, mit wässrigem Kali digerirt, schnell in niederfallendes weisses titansaures Kali und in gelöstes Hydrothion-Kali. ($\text{TiS}^2 + 2\text{KO} = \text{TiO}^2 + \text{KS}$). Nicht in Zweifach-Hydrothionkali löslich. H. ROSE.

B. Schwefligsaures Titanoxyd. — Titanoxydhydrat löst sich in sehr geringer Menge in wässriger schwefliger Säure, und fällt daraus beim Kochen vollständig nieder. BERTHIER.

C. Schwefelsaures Titanoxyd. — a. *Basisches.* — Man fällt die verdünnte salzsaure Titanlösung durch Schwefelsäure. Eisenoxyd und Kali bleiben in der Flüssigkeit. — Weiss; röthet stark feuchtes Lackmuspapier. Wird durch Glühen zu reinem Titanoxyd. Zieht nach dem Trocknen schnell Feuchtigkeit an. Löst sich in überschüssiger Schwefelsäure, so wie in überschüssiger salzsaurer Titanlösung. H. ROSE.

H. ROSE.

Titanoxyd . . .	76,83	bis 76,50
Schwefelsäure . .	7,78	7,56
Wasser . . .	15,39	15,94
	100,00	100,00

Löst man dieses Salz in überschüssiger Schwefelsäure und verdünnt diese Lösung mit Wasser oder Weingeist, so fällt wieder ein ähnliches [443] Salz nieder, von veränderlichem Bestandtheilverhältnisse (bei einem Versuche 73,55 Titanoxyd, 9,68 Schwefelsäure und 16,77 Wasser haltend), vielleicht ein Gemisch von a und b. H. ROSE.

b. Saureres. — 1. Man digerirt das feingepulverte, wenn schon geglühte Titanoxyd mit einem Gemisch aus 1 Th. Vitriolöl und $\frac{1}{2}$ Wasser, bis alles Wasser verjagt ist, erhitzt dann, jedoch nicht bis zum Glühen, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und löst den Rückstand in wenig Wasser. BERZELIUS. — 2. Man löst das Titanoxydhydrat, das basisch schwefelsaure Titanoxyd oder das saure titansaure Kali (hier bildet sich zugleich schwefelsaures Kali) in nicht zu verdünnter Schwefelsäure, was langsam erfolgt. — Farblose Auflösung, aus welcher durch Verdünnen mit mehr Wasser, noch vollständiger, wenn zugleich erhitzt wird, und auch durch Weingeist, die Verbindung a, nur mit etwas größerem Säuregehalt, gefällt wird. H. ROSE.

[Beim Auflösen von Ti^2O^3 (II, S. 418) in Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum über gebranntem Kalk erhielt EBELMÉN eine unvollkommen krystallisirte Masse von violetter Farbe. Die Lösung wurde beim Kochen farblos, indem sich Titanoxyd ausschied. Bei der Analyse erhielt er eine größere Menge Schwefelsäure, als der Formel $\text{Ti}^2\text{O}^3,3\text{SO}^3$ entspricht (N. Ann. Chim. Phys. 20, 385). W.]

Ti²tan und Chlor.

[A. *Einfach Chlortitan.* Metallisches Titan löst sich in verdünnter Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Die farblose Lösung enthält wahrscheinlich TiCl . WÖHLER. L.]

[Bei der Bereitung des Aenderthalb-Chlortitans bilden sich neben einer geringen Menge metallischen Titans (Stickstofftitans?) noch goldgelbe Schuppen, die EBELMÉN für Einfach-Chlortitan hält.

B. Aenderthalb-Chlortitan. — Man lässt Wasserstoffgas bei hoher Temperatur auf Zweifach-Chlortitan einwirken. — Kleine dunkelvioletten Schuppen, die beim Erhitzen in einem Platintiegel an der Luft Zweifach-Chlortitan entwickeln, während ein Rückstand von Titanoxyd bleibt.

Bei gewöhnlicher Temperatur erleiden sie eine ähnliche Zersetzung, nur weniger rasch. — Viel weniger flüchtig, als Zweifach-Chlortitan. Zerfließt an der Luft. Beim Auflösen in Wasser wird es wahrscheinlich zu $Ti_2O_3 \cdot 3ClH$. Die Lösung ist violett-roth und wird an der Luft farblos, indem sich Titanoxyd bildet; mit Alkalien gibt sie einen dunkelbraunen Niederschlag, der bald schwarz, dann blau und zuletzt weiß wird, indem sich Wasserstoff entwickelt. Gegen kohlensaure Alkalien verhält sie sich eben so. Hydrothion wirkt nicht darauf ein, Schwefelammonium wirkt wie die reinen Alkalien.

Das Anderthalb-Chlortitan ist ein kräftiges Reductionsmittel. Schweflige Säure wird dadurch beim Erwärmen reducirt, indem Schwefel abgeschieden wird. Gold, Silber, Quecksilber werden dadurch aus Lösungen im metallischen Zustande niedergeschlagen. Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reducirt. — Beim Eindampfen zur Trockne setzt sich eine blaue sauerstoffhaltige Chlorverbindung ab. EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 385).

	Berechnung.		EBELMEN.	
2 Ti	48,0	31,3	32,3	31,6
3 Cl	96,2	68,7	67,9	67,2
Ti_2Cl_3	144,2	100,0	100,2	98,8

W.]

C. *Zweifach-Chlortitan*. 1. Man leitet über in einer Glasröhre glühendes (in der Kälte keine Einwirkung) Titan*), durch Chlorcalcium getrocknetes, Chlorgas. Das Zweifach-Chlortitan verdichtet sich im kälteren Theil der Röhre. GEORG (*Ann. Phil.* 25, 18; auch *Schw.* 44, 48; auch *Pogg.* 3, 171). [Bei der Anwendung von Cyanstiekstoffitan sublimirt zugleich in reichlicher Menge die sehr flüchtige Verbindung von Chlorcyan mit Zweifach Chlortitan in kleinen schwefelgelben Krystallen. WÖHLER. L.] — 2. Man leitet trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Titansäure und Kohle. Hierzu lässt sich auch Rutilpulver anwenden, weil sich das flüssige Zweifach-Chlortitan vom zugleich gebildeten, fest bleibenden Chloreisen abgessen oder durch Destillation trennen lässt. DUMAS (*J. Pharm.* 12, 300; auch *Pogg.* 7, 532; ferner *Ann. Chim. Phys.* 33, 386). Schon die Hitze der Argand'schen Weingelstampe reicht hin. WÖHLER. — Um das Zweifach-Chlortitan vom überschüssigen Chlor zu befreien, wodurch es gelblich gefärbt erscheint und die Eigenschaft erhält, nach dem Verdünnen mit Wasser Pflanzenfarben zu zerstören, schüttelt man es mit kleinen Mengen Quecksilber, und destillirt es 2 bis 3mal in kleinen Retorten, die etwas Quecksilber enthalten. DUMAS. H. ROSK rectificirt es 4 bis 5mal über Quecksilber oder Kalium.

Wasserhelle beträchtlich schwere Flüssigkeit. Siedet bei 0,763 Meter Barometerstand bei 135° , und liefert einen Dampf von 6,836 spec. Gew. DUMAS. Riecht stechend sauer, und verbreitet an der Luft starke weiße Nebel.

	H. ROSK.			Maafs. spec. Gew.	
Ti	24	25,32	25,54	Titandampf?	1 1,6632
2 Cl	70,8	74,68	74,46	Chlorgas	2 4,9086
$TiCl_2$	94,8	100,00	100,00	Chlortitandampf	1 6,5718

Wird bei seinem Siedpunkte nicht durch Kalium zersetzt; leitet man aber seinen Dampf über erhitztes Kalium oder Natrium, so erfolgt

*) Hierunter sind, wie auch im Folgenden, die bisher für metallisches Titan gehaltenen S. 429 — 432 abgehandelten kupferfarbenen Verbindungen zu verstehen. K. L.

die Reduction des Titans unter solcher Feuerentwicklung, dass die Röhre am Zersetzungsorte schmilzt. H. ROSE.

[444] *Salzsaures Titanoxyd.* — Man zersetzt Chlortitan*) mit Wasser. Die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. — 2. Man löst Titanoxydhydrat (auch das durch Kochen gefällte) oder saures titansaures Kali (wobei sich etwas Salzsaures Kali erzeugt) in concentrirter Salzsäure. — Nach 1, bei Anwendung von sehr wenig Wasser, als festes Salz darstellbar, GEORG, nach 2 als gelbe Flüssigkeit, welche durch behutsames Abdampfen von dem Ueberschusse der Säure befreit werden kann. Zur Trockne abgedampft, lässt die Auflösung einen Rückstand, der nach CHEVREUL beim Wiederauflösen in Wasser viel Titanoxyd lässt, das nicht mehr in Salzsäure löslich ist. Bei weiterem Erhitzen verliert das Oxyd sämmtliche Salzsäure. Die salzsaure Auflösung des Titanoxys, mit 3 Maassen Wasser verdünnt, lässt schon unter der Siedhitze *basisch-salzsaures Titanoxyd* fallen; dessgleichen bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Monaten. CHEVREUL.

D. *Chlortitan-Phosphorwasserstoff.* — Man leitet bei abgehaltener Luft durch Chlorcalcium getrocknetes, leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas zu gereinigtem Chlortitan. Dieses verwandelt sich durch Aufnahme des Gases zuerst in einen schmierigen gelben Körper, dann bei völliger Sättigung, wozu viel Gas nöthig ist, in einen festen braunen, der an der Luft raucht. Es entwickelt sich hierbei keine Salzsäure. — Die braune Verbindung, bei abgehaltener Luft erhitzt, entwickelt Salzsaures und etwas Phosphorwasserstoffgas (letzteres besonders, wenn sie möglichst damit gesättigt worden war), sublimirt sich als ein citrongelber Körper (sogleich unter E zu beschreiben), dem etwas freier Phosphor beigemischt ist, und lässt etwas Titan als kupferrothen Ueberzug. Wegen Luft und Feuchtigkeit bleibt auch etwas Titanoxyd zurück, durch metallisches Titan geschwärzt. — Die braune Verbindung entwickelt unter Brausen ihr Phosphorwasserstoffgas in Berührung mit Wasser, wässriger Salzsäure und wässrigem, ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak oder Kali. Wasser und Salzsäure bilden hierbei eine Lösung von Salzsaurem Titanoxyd, die Alkalien fällen Titanoxyd. Die Verbindung möge mit leicht oder mit schwer entzündlichem Phosphorwasserstoffgas dargestellt sein, so ist das durch die genannten Stoffe entwickelte Gas schwer entzündliches, mit Ausnahme des ätzenden Ammoniaks, welches jedesmal leicht entzündliches Gas entwickelt. Daher lässt sich schwer entzündliches Gas in leicht entzündliches verwandeln, wenn man es an Zweifach-Chlortitan bindet, und durch wässriges Ammoniak austreibt, und leicht entzündliches in schwer entzündliches, wenn man es durch Wasser u. s. w. austreibt. Ammoniakgas, als stärkere Basis, treibt schon in der Kälte das Phosphorwasserstoffgas aus der braunen Verbindung, und verwandelt sie wenigstens größtentheils in Zweifach-Chlortitan-Ammoniak. H. ROSE.

[445] E. *Chlortitan-Hydrochlor-Phosphorwasserstoff.* — Der durch Erhitzen von D sublimirte citrongelbe Körper. — Derselbe zeigt bei der Sublimation, so wie bei der Behandlung mit Wasser, Salzsäure

*) Hierunter ist, wie in allem Folgenden, Zweifach-Chlortitan zu verstehen. K. L.

und Alkalien dieselben Erscheinungen, wie D, hat aber eine andere Zusammensetzung. H. ROSE.

			H. ROSE.
PH ³	34,4	9,69	
HCl	36,2	10,19	
3 Ti	72	20,29	20,47
6 Cl	212,4	59,83	68,38
PH ³ , HCl + 3 TiCl ²	355	100,00	

Die von ROSE gefundenen 68,38 Chlor gehören dem Chlortitan und dem Hydrochlor zugleich an.

F. *Chlorschwefel-Chlortitan*. — 1. Das Gemisch von Chlortitan und Chlorschwefel liefert in der Kälte schöne grofse gelbe Krystalle. — 2. Man leitet Chlorgas über Schwefeltitan. Es zerfließt zuerst zu einer gelben Flüssigkeit, welche wohl eine Verbindung des Chlortitans mit Chlorschwefel ist, die weniger als 2 At. Schwefel hält. Diese erstarrt bei Aufnahme von mehr Chlor zu einem undeutlich krystallischen hellgelben Körper, bei gelinder Wärme schmelzend, beim Erkalten wieder krystallisch erstarrend, bei schwachem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, und an der Luft starke weisse Nebel erregend. Hält 1 At. TiCl², nach veränderlichen Verhältnissen mit weniger als 1 At. SCl² verbunden.

TiS² sollte bei der Zersetzung durch Chlor 1 At. Chlortitan auf 2 At. Chlorschwefel liefern; doch scheint der gröfsere Theil des letzteren mit dem Chlorgas zu verdampfen. So fand auch ROSE, dass die Verbindung bei mäfsigem Erwärmen Chlorschwefel verdunsten lässt, während der Rückstand doch noch fest bleibt. Die 4 von ROSE untersuchten Proben waren zu verschiedenen Zeiten bereitet. Die Probe c war mehrmals in einem Strom von Chlorgas sublimirt worden, wodurch mehr Chlorschwefel verflüchtigt wurde.

	a	b	c	d
Ti	15,58	17,73	20,87	19,56
S	9,08	6,23	3,70	4,08
Cl	75,34	76,31	75,58	77,31
	100,00	100,27	100,15	100,95

Die Verbindung zerfließt schnell an der Luft, und ihre Lösung in Wasser hält Titanoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Sie löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe vollständig zu einer Flüssigkeit, welche Titanoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure, und keine unterschweflige Säure hält. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in eine dicke weisse Masse verwandelt, die sich in Wasser völlig löst. H. ROSE.

[446]

Titan und Fluor.

A. *Fluor-Titan und zweifach-flusssaures Titanoxyd*. — Destillirt man Titanoxyd mit Flussspath und Vitriolöl aus einer bleiernen Retorte, so erscheinen, ohne alle Gasentwicklung, bei längerem Erhitzen einige ölartige gelbe Tropfen (Fluortitan?), die durch Wasser unter Fällung von Titanoxyd [oder von B?] zersetzt werden. Bei Anwendung einer Glasretorte geht ein mit Fluortitan gemengtes Fluorsiliciumgas über. UNVERDORFEN (N. Tr. 9, 1, 32).

Durch Abdampfen des dreifach-flusssauren Titanoxyds bei gelinder Wärme erhält man einen Syrup, aus welchem Krystalle von 2fach-flusssaurem Titanoxyd anschleßen. Diese zerfallen mit Wasser in sich lösendes 3fach-flusssaures Titanoxyd, C, und in niederfallendes basisches Salz, B. BERZELIUS.

Das Fluortitan geht Verbindungen mit anderen Fluormetallen ein zu *Fluor-Titanmetallen*, die sich im gewässerten Zustande auch als *flusssaurer Titanoxyd-Doppelsalze* betrachten lassen. Man erhält sie durch Auflösen von andern Salzbasen in dreifach-flusssaurem Titanoxyd, und Abdampfen. Sie enthalten 1 At. Zweifach-Fluortitan auf 1 At. eines andern Fluormetalls. BERZELIUS. Die Kallumverbindung ist z. B. KF, TiF_2 und lässt sich im gewässerten Zustande betrachten als $\text{KO}, \text{HF} + \text{TiO}_2, 2\text{HF}$. Die Fluortitanmetalle werden durch Glühen nicht zersetzt.

B. *Fluortitan-Titanoxyd*. — Das bei der Zersetzung des krystallisirten zweifach-flusssauren Titanoxyds durch Wasser niederfallende weisse Pulver. Verliert beim Glühen nicht sein Fluor; dieses lässt sich blofs entfernen, wenn man in den glühenden Tiegel kohlenensaures Ammoniak wirft. BERZELIUS.

C. *Dreifach-flusssaures Titanoxyd*. — *Titanfluorwasserstoffsäure*. — Entspricht der dreifach-flusssauren Kieselerde oder Kieselflusssäure. $\text{TiF}_2 + \text{HF}$ oder $\text{TiO}_2 + 3\text{HF}$. Nur in wässriger Gestalt bekannt. Bildet sich bei der Zersetzung des krystallisirten zweifach-flusssauren Titanoxyds durch Wasser, oder bei der Auflösung des Titans in einem erwärmten Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure, oder des Titanoxyds in wässriger Flusssäure, welches beim Uebergießen damit warm wird, und sich bei längerer Digestion völlig löst. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 1).

Warwickit. — X-System 2 und 2gliedrig. *Fig.* 61, Kante zwischen u' und u abgestumpft (m -Fläche); $u' : u = 93$ bis 94° . Spaltbar nach t . Spec. Gewicht 3,0 bis 3,14. Braun ins Schwarze; an dünnen Kanten röthlichbraun durchscheinend. Hält 64,71 Titan, 7,14 Eisen, 0,80 Yttrium, 27,33 Fluor (nebst einer Spur Aluminium). SHEPARD (*Sill. amer. J.* 34, 313; 36, 85). Hiernach müsste das Mineral Ti_2F enthalten. — Nicht zu verwechseln mit dem *Warwickit*, s. Mangan.

[447]

Titan und Stickstoff.

[A. *Dreifünftel-Stickstoff-Titan*. Ti^3N^3 . — 1. Man setzt B. in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas der Glühhitze aus und lässt im Gasstrom erkalten. — Der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung hierbei verliert, wird als Ammoniak fortgeführt. — 2. Scheint auch zu entstehen, wenn man Titanoxyd in einem Strome von Cyangas oder Blausäure glüht, indem zugleich Kohle ausgeschieden wird. — Nach (1) erhält man, wenn B. als glänzende Blättchen angewendet wurde, messinggelbe, fast goldfarbene metallisch glänzende Blättchen; als Pulver bronzefarben, metallisch schimmernd. Nach (2) metallisch glänzend von der Farbe des Glockenmetalls. WÖHLER.

			WÖHLER.		
			Berechnung.	a	b
Ti	5	120	74,16	74,13	73,94
N	3	42	25,84	25,87	26,06
Ti^3N^3		162	100,00	100,00	100,00

B. *Zweidrittel-Stickstoff-Titan*. Ti^3N^2 . — Man sublimirt in einem Glasrohr oder Glaskolben Chlortitan-Ammoniak; das Zweidrittel-Stickstoff-Titan bleibt in dünnen Häuten zurück. H. ROSE. — LIEBIG (*Pogg.* 21, 259) füllt eine 3 Fufs lange, $\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhre ganz locker und nur zur Hälfte mit Chlortitan-Ammoniak, legt sie horizontal in einen Ofen, erhitzt, unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, zuerst den leeren

Theil der Röhre, dann, von hier aus fortschreitend, nach, und nach den gefüllten bis zur Erweichung des Glases, und hält das kältere Ende der Röhre, falls es sich mit Salmiak verstopfen sollte, mit einem dünnen Glasstab offen. Das Titan wird völlig reducirt, darf aber erst nach dem Erkalten der Röhre herausgenommen werden, weil es sich sonst entzündet.

Dunkelviolettblaues Pulver oder in zusammenhängenden glänzenden kupferrothen Blättern. LIEBIG. Derjenige Theil, der als feines Häutchen am Glas klebt, wirft das Licht mit rother Farbe zurück, und lässt es mit grüner durch. H. ROSE.

			WÖHLER		
			Berechnung.	a	b
Ti	3	72	72,1	71,94	72,02
N	2	28	27,9	28,06	27,98
TITAN ²			100	100,0	100,00

[Entwickelt mit Kalihydrat geschmolzen oder beim Glühen in Wasserdampf reichlich Ammoniak. — Beim Glühen an der Luft lässt sich an einem bestimmten Zeitpunkt, wenn die Oxydation schon fast vollständig ist, beobachten, dass die Stückchen mit Geräusch zerspringen. Dieses hängt vielleicht mit dem Uebergange von einer Titansäure-Modification in die andere zusammen. WÖHLER. L.] Löst sich schwierig in erhitzter Salpetersäure, leichter in Salpetersalzsäure. H. ROSE.

[C. Einfach-Stickstoff-Titan. TiN. — Man setzt Titanoxyd bei starker Glühhitze einem Strome von Ammoniakgas aus und lässt darin erkalten. — Dunkel violettblaues Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene. Ganze Stücke von Titanoxyd werden dunkel violett kupferfarben (wie Indigo) und metallisch glänzend, sind aber gewöhnlich nur oberflächlich umgewandelt. WÖHLER.

			Berechnung.	WÖHLER.
Ti	24		63,27	64,66
N	14		36,73	35,34
TiN			100,00	100,00

Die nicht ganz vollkommene Uebereinstimmung erklärt sich durch einen beginnenden Uebergang in A. —

Die Natur des folgenden Körpers, der vor WÖHLERS Untersuchung des Cyanstickstofftitan als metallisches Titan angesehen werden durfte*), bedarf noch einer nähern Untersuchung: L.]

Man reibt in der Winterkälte Natrium mit Chlortitan-Ammoniak im Achatmörser zu Pulver zusammen, ohne stark zu drücken. Sollte dennoch eine örtliche Entzündung eintreten, so überschüttet man, um das Fortschreiten derselben zu hindern, die entzündete Stelle mit frischem Chlortitan-Ammoniak. Man bringt das Ganze möglichst schnell in einen weiten Glaskolben mit langem Halse, verschließt ihn mit einem Stöpsel, durch welchen eine rechtwinklige Glasröhre geht, und erhitzt ihn über der Argandschen Weingeistlampe. Die Reduction erfolgt unter violetter Feuererscheinung und Bildung einer schwachen Rauchsäule von metallischem Titan, von welchem ein Theil ausgeschleudert wird. Auch sublimirt sich ein Theil des Chlortitan-Ammoniaks unzersezt. Man übergießt die erkaltete Masse mit Salzsäure-haltendem Wasser, und wäscht das schwarze Titanpulver mit Wasser, dem immer

*) [Ebenso muss die Natur des nach (II. 415) erhaltenen Körpers, nach der von BERTHIER gegebenen Beschreibung seiner Eigenschaften, zweifelhaft erscheinen. L.]

weniger Salzsäure zugefügt wird, auf dem Filter aus. Bei reinem Wasser würde das Pulver durchs Filter gehen. — Blauschwarzes Pulver, das durch den Strich Metallglanz und Kupferfarbe annimmt. H. ROSE.

D. *Salpetersaures Titanoxyd*. — Durch Auflösen des Titanoxydhydrats oder sauren titansauren Kali's in Salpetersäure.

E. *Titansaures Ammoniak*. — Fügt man zu der aus Titanoxydhydrat und Wasser bestehenden Milch Ammoniak, so bilden sich zusammenhängende, gut auf dem Filter auszuwaschende Flocken. H. ROSE.

[F. *Cyan - Stickstoff - Titan*. $C^2N^4Ti^5 = TiC^2N + 3 Ti^3N^*$.] —

Darstellung. 1. Trocknes Ferrocyankalium mit Titanoxyd gemengt, wird in einen verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Die erhaltene braune poröse Masse wird mit Wasser behandelt, das eine geringe Spur von Cyankalium auflöst, und darauf mit starker Salzsäure digerirt, um das eingemengte Eisen aufzulösen. WÜHLER. L. — 2. Wenn in Hoheisenöfen titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, so findet es sich in sehr kleinen Würfeln sowohl in der Schlacke, als auch in dem Eisen, welches sich in Vertiefungen des Sohlsteins sammelt, und beim Erneuern des Gestells herausgebrochen wird. Durch Ausziehen des Eisens mit kochender Salzsäure, und zuletzt mit Salpetersalzsäure, Wegschlännen des Graphits und mechanisches Entfernen der Schlacke, so weit diese nicht von der Salzsäure gelöst wurde, erhält man die reineren Krystalle. — Auch kann man die Masse zuerst wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf, zur Auflösung des kieselsauren Eisenoxyds mit Salpetersalzsäure auskochen, dann mit Wasser waschen, hierauf die Kohle mittelst eines Korkstößels pulvern und fortschlännen, die größern Kieselerdestücke auslesen und die kleinern durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Ausziehen mit Wasser entfernen. A. WERNER (*J. pr. Chem.* 16, 212). — WOLLASTON entdeckte diese Krystalle, und zwar in den Eisenschlacken von Merthyr Tydviel in Wales; auch waren sie schon früher, ohne erkannt worden zu sein, in den Schlacken der Eisenwerke von Low Moon in Yorkshire, von Pidding in Derbyshire, von Ponty Pool in Monmouthshire und von Clyde in Schottland gefunden worden. Neuerdings haben sie bemerkt: NÖGGERATH (*Kastn. Arch.* 4, 351), MEYER (*Kastn. Arch.* 13, 272), HÖNIGFELD (*Schw.* 50, 332) in der Schlacke der Königshütte in Oberschlesien; KARSTEN (*Pogg.* 3, 175) in einem schlesischen Hohofen; WALCHNER (*Schw.* 41, 80; 44, 47) im Eisen über dem Bodenstein eines Hoheisenofens von Kandern im badischen Oberlande; ZINKEN (*Pogg.* 3, 175) auf dieselbe Weise in dem Hohofen zu Mägdesprung am Harze; LAUGIER (*Bull. phil.* 1825, 102) in einem Hohofen des Moseldépartements; und KARL STUMM auf dieselbe Weise in den Hohöfen von Fischbach, Bettingen und Abentheuer bei Saarbrücken; von einer dieser Hütten scheint auch das von NÖGGERATH (*Schw.* 63, 385) in einer Sammlung gefundene Stück herzuführen, 6 Unzen schwer, zu $\frac{1}{4}$ aus derbem Titan und zu $\frac{1}{4}$ aus Roh Eisen bestehend.

[In der neuesten Zeit sind sie noch an vielen Orten gefunden; am merkwürdigsten ist das Vorkommen einer Masse von wenigstens 80 Pfund in dem Hohofen von Ribeland am Harz. BLUMENAU (*Ann. Pharm.* 67, 122). L.]

Eigenschaften. Nach (2) kleine Würfel mit oft treppenartig vertieften Flächen, WOLLASTON; spaltbar nach den Würfelflächen, W. PHILLIPS; und nach denen des Rautendodekaeders, WALCHNER; nach denen des Oktaeders und weniger deutlich nach denen des Würfels, NÖGGERATH.

*) Da dieser Körper an die ihm im System zukommende Stelle des vierten Bandes nicht gesetzt werden konnte, so dürfte ihm vorläufig hier ein Platz angewiesen werden.
K. L.

Spec. Gew. 5,28, WOLLASTON; sehr spröde. Gelblich kupferroth, lebhaft metallglänzend, WOLLASTON. Schwer zu zerreiben, liefert ein röthlich gelbes Pulver. WALCHNER. Nur in der heftigsten Weifsglühhitze schmelzbar. Im heftigen Essenfeuer verdampfbar. ZINKEY, WÖHLER. Einige Gramm reiner Würfel wurden in einem kleinen Porcellantiegel, der, von Kohlenpulver umgeben, in einem grofsen hessischen Tiegel stand, eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Flächen waren matt geworden und erschienen unter dem Mikroskop wie ein von Säure angegriffenes Metall; die Kanten erschienen etwas abgerundet. Dabel war die innere Seite des hessischen Tiegels kupferroth, wie verkupfert geworden. WÖHLER. — Sehr guter Leiter der Elektrizität; blofs wenn sie noch eine Spur Eisen enthalten, ein wenig magnetisch. WOLLASTON. — [Nach (1) erhält man ein braunes Pulver, sehr ähnlich den zerriebenen Würfeln von (2), das sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von kupferrothen Nadeln mit Kohle zeigt. WÖHLER.

		Berechnung.		WÖHLER.
Ti	10	240	78,00	77,26
C	2	12	18,11	18,30
N	4	56	3,89	3,64
Graphit.	.	.	.	0,92
		308	100,00	100,12

Verbrennt als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei oder Quecksilber gemengt mit starkem Funkensprühen, wobei das Ganze sich zum Weifsglühen erhitzt, so dass selbst das Kupfer in einer Röhre zu Kugeln zusammenschmilzt. — Beim Glühen in Wasserdampf bildet sich Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure. — Beim Erhitzen in trockenem Chlorgas entsteht Chlortitan und eine Verbindung von Chlortitan mit Chlorcyan. WÖHLER. L.] — Wird weder aufgelöst noch oxydirt durch Schwefelsäure und Salpetersäure, selbst nicht in der Siedhitze dieser Flüssigkeiten, WOLLASTON; dagegen löst es sich in einem erwärmten Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure. BERZELIUS.

G. Kohlensaures Titanoxyd-Ammoniak. — Tröpfelt man eine saure Titanlösung in sehr überschüssiges wässriges kohlensaures Ammoniak, so löst sich der entstehende Niederschlag darin auf; beim Kochen der Lösung fällt das Titanoxyd nieder. BERZELIUS.

H. Chlortitan-Ammoniak. — Durch Kalihydrat getrocknetes Ammoniakgas, über Chlortitan geleitet, wird von ihm rasch, unter heftiger Wärmeentwicklung verschluckt. Man muss jedoch unter längerem Durchleiten von Ammoniakgas die Masse öfters umrühren, wenn sich alles Chlortitan, welches durch die neue Verbindung zum Theil gedeckt wird, mit Ammoniak sättigen soll. Schnell in trocknen gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren. Zeigt die Verbindung, wenn man die Flasche nach einiger Zeit öffnet, noch Ammoniakgeruch, so ist sie mit Ammoniak gesättigt; im entgegengesetzten Falle stößt sie weisse Nebel aus, und ist nochmals mit Ammoniak zu behandeln. — Braunrothes Pulver. H. ROSE. (Blassgelb, PERROZ.)

			H. ROSE.	PERROZ.
2 NH ³	34	26,40	25,08	34,14
Ti	24	18,63	19,22	65,86
2 Cl	70,8	54,97	55,70	
2 NH ³ , TiCl ²	128,8	100,00	100,00	100,00

Nach PERROZ'S Analyse ist es 3 NH³, TiCl².

Die Verbindung, in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt anfangs etwas Ammoniakgas (wenn sie völlig mit Ammoniak gesättigt war), hierauf etwas Salmiak, dann viel salzsaures Gas und ohne Zweifel auch Stickgas und liefert unter Rücklassung metallischen Titans ein gelbweißes Sublimat, welches eine Verbindung von Fluortitan mit flusssaurem Ammoniak, und durch anhängende Salzsäure sauer ist. Ist die Verbindung an der Luft durch Anziehen von Wasser weiß geworden, so lässt sie beim Erhitzen in der Glasröhre, statt des metallischen Titans, Titansäure und gibt ein Sublimat von Salmiak. — Die trockne Verbindung wird durch erhitztes Kalium oder Natrium unter heftiger Feuerentwicklung zersetzt (II, 429). — Sie zieht begierig Feuchtigkeit an, wird weiß, und zerfließt in sehr feuchter Luft, und liefert mit Wasser eine nicht ganz klare Lösung. $2\text{NH}^3, \text{TiCl}^3$ sollte mit $2\text{H}_2\text{O}$ bilden: $2(\text{NH}^3, \text{HCl}) + \text{TiO}^2$, und es sollte also Salmiak gelöst werden und alles Titanoxyd niederfallen. Dass letzteres sich nur dem kleinsten Theile nach ausscheidet, und selbst bei Zusatz von Ammoniak nicht vollständig, so wie der Umstand, dass [448] Zweifach-Chlorplatin aus der Lösung nur ungefähr die Hälfte des Ammoniaks fällt, deutet darauf hin, dass sich das Chlortitan-Ammoniak größtentheils als solches in Wasser löst, nicht als Salmiak und Titanoxyd. H. ROSE.

I. *Chlortitan-Salmiak* oder *Chlortitan-Ammonium*. — Das gelbweiße Sublimat, welches man beim Erhitzen von H in einer Glasröhre erhält. Zeigt bei einer neuen Sublimation ähnliche Zersetzungen, wie H. Löst sich ohne Trübung in Wasser. Scheint, je nach seiner Bereitung, besonders je nachdem es verschieden oft sublimirt wurde, auf 1 At. Chlortitan bald $1\frac{1}{2}$, bald 3 At. Salmiak zu enthalten. H. ROSE.

3 NH ³	54	15,44		3 NH ³	54	21,18
2 Ti	48	13,72	13,68	Ti	24	9,41
7 Cl	247,8	70,84	69,68	5 Cl	177	69,41
3 NH ³ Cl, 2TiCl ³	349,8	100,00		3 NH ³ Cl, TiCl ³	255	100,00

K. *Fluortitan-flusssaures Ammoniak* oder *Fluortitan-Ammonium*. — a. *Zu gleichen Atomen*. — $\text{NH}^3\text{F}, \text{TiF}^2$. — Man setzt zu 3fach-flusssaurem Titanoxyd Ammoniak, bis das niederfallende Titanoxyd sich nicht wieder lösen will, und dampft ab. — Glänzende Schuppen. — Gibt in einem Destillirapparat von Platin noch lange vor dem Glühen, ohne zu schmelzen, ein Sublimat von flusssaurem Ammoniak und lässt b.

b. *Mit überschüssigem Fluortitan*. — Wahrscheinlich $\text{NH}^3\text{F}, 2\text{TiF}^2$. — Schmilzt bei anfangendem Glühen und sublimirt sich unverändert in nicht krystallischen, in Wasser löslichen, sauer und herb schmeckenden Flocken. Aus der Lösung schlägt erst ein großer Ueberschuss von Kali das Titanoxyd nieder, und alsdann riecht die Flüssigkeit sogleich nach Ammoniak. BERZELIUS.

Titan und Kalium.

A. *Titansaures Kali*. — a. *Mit überschüssigem Kali*. — Titanoxdhydrat, so wie das titansaure Kali b und c, lösen sich in überschüssigem wässrigen Kali ein wenig auf. VAUQUELIN, ROSE. Der beim Eintröpfeln von salzsaurem Titanoxyd in überschüssiges Kali entstehende Niederschlag löst sich darin auf; verdünnte Schwefelsäure bewirkt Fällung. WÖHLER.

b. *Einfach.* — Beim Schmelzen mit überschüssigem kohlensauren Kali scheint 1 At. Titansäure 1 At. Kohlensäure auszutreiben; es bilden sich 2 geschmolzene Lagen; die obere ist das überschüssige, unzersetzt gebliebene kohlensaure Kali, welches nur eine Spur Titansäure hält; die untere ist einfach-titansaures Kali. Unterbricht man die Schmelzung vor beendigter Einwirkung, so durchbricht die sich noch im Innern [449] entwickelnde Kohlensäure mit Krachen die erhärtende Oberfläche und macht sie hückerig. Aus wässrigem kohlensauren Kali treibt die Titansäure die Kohlensäure nicht aus. H. Rosk. Beim Schmelzen der Titansäure mit Kalihydrat bildet sich dieselbe Verbindung, wie beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Beim Kochen von Titansäure mit wässrigem Kali bildet sich nach VAUQUELIN eine weisse aufgequollene Verbindung, welche entweder b, oder c, im gewässerten Zustande sein möchte.

Das einfach-titansaure Kali ist eine gelbliche faserige Masse, leichter schmelzbar, als kohlensaures Kali. Titansäure, im richtigen Verhältnisse mit kohlensaurem Kali vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, gibt eine klare gelbe Kugel, die beim Erkalten zu einem dunkelgrauen Glase krystallisirt, und dabei wieder glühend wird. BERZELIUS (*Lehrbuch*). — Das Salz zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in sich auflösendes Salz a, und in zurückbleibendes gewässertes saures titansaures Kali.

c. *Saures.* — Wird durch Zersetzung von b mittelst Wassers und Auswaschen, bis das Wasser milchig durchzulaufen anfängt, im gewässerten Zustande erhalten. Zartes, weisses Pulver, welches sich, gleich dem Titanoxydhydrat, sehr zart in Wasser vertheilt, und so durchs Filter geht. Nach dem Glühen hält es 17,33 bis 18,01 Kali auf 82,67 bis 81,99 Titansäure. H. Rose.

d. *Uebersaures.* — Man behandelt c mit concentrirter Salzsäure, übersättigt das Gemisch mit Ammoniak und filtrirt. Der Niederschlag hält nach dem Glühen 8,7 Kali auf 91,3 Titansäure. H. Rose.

B. *Kohlensaures Titanoxyd-Kali.* — Wie kohlensaures Titanoxyd-Ammoniak, nur wird das Oxyd nicht beim Kochen der Flüssigkeit für sich, sondern beim Kochen mit Salmiak gefällt. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

C. *Schwefelsaures Titanoxyd-Kali.* — Titanoxyd löst sich in schmelzendem 2fach schwefel-sauren Kali zu einem klaren Glase auf. Wasser macht das Glas milchweiss, und scheidet das meiste Titanoxyd ab; das in die Lösung übergegangene lässt sich durch Ammoniak fällen. WÜHLER (*Pogg.* 7, 423).

D. *Fluor-Titankalium und flusssaures Titanoxyd-Kali.* — Man fügt Kali zu 3fach-flusssaurem Titanoxyd, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt. Beim Erkalten schiefsen, der Boraxsäure ähnliche, Schuppen an, welche beim Trocknen milchweiss und seidenglänzend werden, beim Erhitzen ein wenig hygroskopisches Wasser nebst einer kleinen Menge Fluortitan verlieren, und in der Weisglühhitze schmelzen, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Das Salz wird beim Erhitzen mit Kalium unter lebhaftem Feuer in Titan und in Fluorkalium zersetzt. Zweifach schwefelsaures Kali, damit zusammengeschmolzen, entwickelt nur einen geringen Theil des Fluortitans. Löst sich [450] leicht und unzersetzt in Wasser. Hält 38,7 Kali, 35,0 Titanoxyd und 26,3 hypoth. trockne Flusssäure. BERZELIUS.

Titan und Natrium.

A. *Titansaures Natron*. — a. *Einfach*. — 100 Th. Titansäure, mit der 5 bis 12fachen Menge trockenem kohlen-sauren Natron zusammen-geschmolzen, entwickeln 46,18 bis 50,96 Th. Kohlensäure. H. ROSE. [Da 1 At. $\text{TiO}^2 = 40$ und 1 At. $\text{CO}^2 = 22$ ist, so sollten $(40 : 22 = 100 : 55)$ 100 Th. Titansäure 55 Th. Kohlensäure austreiben]. — Es bildet sich eine untere Schicht von einfach-titansaurem Natron, und eine obere, aus dem unzer-setzt gebliebenen kohlen-sauren Natron bestehend. — Das einfach-titansäure Natron zerfällt, mit Wasser behandelt, in sich auf-lösendes Natron und in ungelöst bleibendes gewässertes saures titan-saures Natron. H. ROSE. — Vor dem Löthrohre löst sich das Titan-oxyd in kohlen-saurem Natron unter Aufschäumen zu einem, in der Hitze dunkelgelben, in der Kälte grauweißen, Glase auf, das nicht von der Kohle eingesogen wird, und welches, wenn das Verhältniss ein solches ist, dass gerade alles Titan-oxyd gelöst wird, beim Abkühlen, wenn es aufgehört hat zu glühen, krystallisch geseht und dabei so viel Feuer entwickelt, dass es wieder für einige Zeit lebhaft glühend wird. BERZELIUS.

b. *Saures*. — Durch Zersetzen von a mit Wasser, und Auswa-schen, bis das Wasser milchig durchs Filter zu gehen anfängt. Weisse, sandartige Körnchen, 15,14 bis 15,30 Natron, 74,73 bis 75,47 Titan-säure und 10,13 bis 9,23 Wasser haltend. H. ROSE.

c. *Uebersaures*. — Man behandelt b zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt. Es bleibt eine Verbindung von 3,8 bis 3,44 Natron mit 96,2 bis 96,56 Titansäure. H. ROSE.

B. *Kohlen-saures Titanoxyd-Natron*. — Wie kohlen-saures Titanoxyd-Kali.

C. Im Borax löst sich das Titanoxyd vor dem Löthrohre zu einem farblosen oder gelblichen Glase auf, welches bei gelindem stofsweisen Blasen, so wie bei größerem Titangehalt auch ohne dies, beim Abkühlen milchweiss wird. Dasselbe wird in der Reductionsflamme bläulich purpurfarben. Bei grossem Oxyd-gehalt und reducirender Behandlung auf der Kohle wird es in der Hitze dunkelgelb, in der Kälte schwarz-blau, und dann durch gelindes stofsweises Blasen lichtblau und undurch-sichtig. Sofern das gebildete Oxydul rothblau färbt und das übrige Oxyd weiss und undurchsichtig macht. BERZELIUS.

D. Das Glas, welches Titanoxyd mit Phosphorsalz in der äusseren Löthrohrflamme bildet, ist farblos oder gelblich; nach längerem redu-cirenden Blasen auf der Kohle (welche Reduction der Zusatz von etwas Zinn beschleunigt) erscheint [451] es in der Hitze gelblich, beim Er-kalten violettblau und bei sehr viel Oxyd so dunkelblau, dass es undurchsichtig wird, ohne dabei schmelzartig zu werden. Eisengehalt ver-wandelt die rothblaue Farbe in roth. BERZELIUS.

E. *Fluor-Titan-Natrium und flusssaures Titanoxyd-Natron*. — Undeutliche Krystalle, eine Salzrinde bildend; viel leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung. BERZELIUS.

Titan und Calcium.

Der in Würfeln vorkommende *Perowskit* hält Titansäure und Kalk. G. ROSE. *Fluor-Titancalcium* und *flusssaurer Titanoxyd-Kalk*. — Man

löst kohlensauen Kalk in 3fach-flusssaurem Titanoxyd und dampft ab. — Säulenförmige Krystalle, welche sich in säurehaltigem Wasser unzersetzt lösen, dagegen in reinem Wasser in ein weißes Pulver, welches überschüssiges Fluorcalcium enthält, und in eine saure Auflösung zerfallen. BERZELIUS.

Titan und Magnium.

Fluor-Titan-Magnium und *flusssaure Titanoxyd-Bittererde*. — Schiefst beim freiwilligen Verdunsten in langen, bitterschmeckenden Nadeln an, welche durch reines Wasser zersetzt werden, und sich in Säure-haltendem vollständig lösen. BERZELIUS.

Titan und Zirkonium.

Titansäure Zirkonerde. — Fällt aus einem Gemisch von salzsaurer Zirkonerde und salzsaurem Titanoxyd bei Zusatz von schwefelsaurem Kali nieder. BERZELIUS.

Polymignyt. — X-System 2 u. 2gliedrig. Fig. 61, vorzüglich mit m- und a-Flächen. Spec. Gew. 4,8. Härter als Feldspath. Vor dem Löthrohr nicht schmelzbar. Durch Vitriolöl zersetzbar. BERZELIUS.

Aeschnyt. — X-System 2 u. 2gliedrig. Fig. 67, nebst l-Flächen. $u' : u = 127^\circ$; $u : t = 116^\circ$; $u : a = 169^\circ$; $t : i = 143^\circ$ ungefähr. Spec. Gew. 5,14. BROOKE. Entwickelt beim Erhitzen Wasser und Spuren von Flusssäure. Bläht sich vor dem Löthrohr auf, und schmilzt bloß an den Kanten zu schwarzer Schlacke. HARTWALL.

<i>Polymignyt</i> , nach BERZELIUS.	<i>Aeschnyt</i> , nach HARTWALL.
CaO	4,20
YO	11,50
ZrO	14,14
Ce ² O ³	5,00
Mn ² O ³	2,70
Fe ² O ³	12,20
TiO ²	46,30
KO, MgO, SiO ² , SnO ²	Spuren
	96,04
	97,9

[452]

Titan und Silicium.

A. *Titan- und kiesel-saures Kali*. — Bleibt zurück, wenn man Titanoxyd mit überschüssiger Kieselerde und überschüssigem kohlensauren Kali glüht, und mit Wasser das kohlensaure und kiesel-saure Kali auszieht. Ist in noch feuchtem Zustande sehr leicht in concentrirter Salzsäure zu einer Flüssigkeit löslich, welche beim Verdünnen und Kochen mit einer, sich immer erneuernden, Haut bedeckt wird, und, in Wasser etwas lösliche, Flocken absetzt, und aus welcher Ammoniak ein Gemisch aus Kieselerde und Titanoxyd fällt, aus welchem, nach gelindem Trocknen, concentrirte Salzsäure das Titanoxyd auszieht. H. ROSE.

B. *Titan- und kiesel-saurer Kalk*. — *Titanit*, *Sphen*. — X-System 2 und 1gliedrig. Grundform: Fig. 81, mit vielen Abänderungen. $u' : u = 133^\circ 48'$; $p : \text{Kante zwischen } u' \text{ und } u = 127^\circ 39'$. Spaltbar nach p und u. G. ROSE. Spec. Gew. 3,5 bis 3,6. Härter als Apatit. Durchsichtig, verschieden gefärbt. Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten unter schwachem Anschwellen zu

einem dunkeln Glase; löst sich ziemlich leicht in Borax zu einem klaren gelben Glase, in welchem sich die Titanfarbe (II, 435, C) nicht hervorbringen lässt; löst sich schwierig in Phosphorsalz, wobei das Ungelöste milchweifs wird; das erhaltene Glas zeigt in der innern Flamme die Titanfarbe, leichter bei Zusatz von Zinn. Gibt mit kohlensaurem Natron ein trübes Glas. **BERZELIUS**. Wird durch Salzsäure zersetzt, welche, aufgequollene, Titansäure-haltende Kiesel-erde ausscheidet, und den Kalk nebst einem Theil der Titansäure löst.

			KLAPROTH.	CORDIER.	
			Passau.	St. Gotthard.	
3 CaO	84	32,68	33	32,2	
3 SiO ²	93	36,19	35	28	
2 TiO ²	80	31,13	33	33,3	
CaO.3SiO ² + 2(CaO.TiO ²)?		257	100,00	101	93,5

Mosandrit. — Hält vorzüglich Titansäure, Kieselsäure, Ceroxydul und Lanthanerde, neben Kalk, Blütherde und Wasser.

Fernere Verbindungen des Titans.

Die Verbindung mit Arsen, Blei, Kupfer und Silber gelang **VAUQUELIN** und **HECHT** nicht; eben so wenig die mit Zinn, Blei, Kupfer oder Silber. **WALCHNER**. — Nach **BERZELIUS** (*Pogg.* 1, 221) wird das mit andern Metallen verbundene Titan durch Säuren oxydirt und gelöst, während es für sich denselben widersteht.

T A N T A L.

HATCHETT. *Crell Ann.* 1802, 1, 197; auch *Scher. J.* 9, 363; auch *Gilb.* 11, 120.
 — Ferner: *Crell Ann.* 1802, 1, 257 u. 352).
ECKBERG. *Scher. J.* 9, 597; auch *Crell Ann.* 1803, 1.
WOLLASTON. *Schw.* 1, 520; auch *Gilb.* 37, 98.
GAHN, **BERZELIUS** u. **EGGERTZ**. *Schw.* 16, 437.
BERZELIUS. *Pogg.* 4, 6.
WÖHLER. *Pogg.* 48, 91; auch *Ann. Pharm.* 31, 120.

Columbium, Tantal, Colombium.

Geschichte. Von **HATCHETT** 1801 als Columbium in einem amerikanischen, von **ECKBERG** 1802 als Tantalum in 2 schwedischen Fossilien entdeckt. **WOLLASTON** zeigte 1809 die Identität dieser beiden Metalle. **BERZELIUS** stellte 1824 das reine Tantal und viele bis dahin unbekannte Verbindungen desselben dar.

[1846 fand **ROSE**, dass das Metall, das bis dahin Tantal genannt und für einen einfachen Körper gehalten wurde, in Wahrheit ein Gemenge von wenigstens zwei, und in einigen Fällen von drei Metallen ist. Für das eine dieser drei Metalle hat man den Namen Tantal beibehalten, die beiden andern sind Niob und Pelop genannt worden. — Die folgenden Angaben beziehen sich daher, wenn es nicht besonders dabei bemerkt ist, auf das, was man vor **ROSE**'s Untersuchung Tantal nannte. **W.**]

Vorkommen. Als Tantalsäure (selten als tantallige) in Verbindung mit verschiedenen Salzbasen im Tantalit, Ytterotantalit, Euxenit, Fergusonit, Pyrochlor und Uranotantal.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Man erhitzt getrocknetes Fluor-Tantalkalium mit Kalium, und zieht das, unter Feuerentwicklung gebildete, Fluorkalium durch Wasser aus. — Schwarzes, schweres Pulver, welches unter dem Polirstahl eisengrau wird; leitet (vielleicht des pulverförmigen Zustandes wegen) die Elektrizität gar nicht oder sehr schwach; sehr strengflüssig. BERZELIUS.

2. Beim Erhitzen von Tantalsäure im Kohlentiegel im Gebläsefeuer erzeugt sich tantalige Säure, welche mit einer dünnen, gelblichen, schwach metall-glänzenden Lage von metallischem Tantal überzogen ist; diese Lage leitet die Elektrizität sehr gut und erhält beim Glätten mit Achat lebhaften Glanz und mehr eisengraue Farbe. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

CHILDREN (*Schw.* 16, 365) erhielt, als er die Tantalsäure in den Kreis seiner mächtigen Volta'schen Säule brachte, röthlichgelbe, sehr spröde Körner.

4. [Man leitet trocknes Ammoniakgas über in eine Röhre erhitztes Chlortantal. ROSE (*Pogg.* 69, 115). [Bei den übrigen Analogien zwischen Tantal und Titan dürfte das Product eine Verbindung von Tantal und Stickstoff sein. L.]

Das nach 1 und 4 dargestellte Tantal entzündet sich an der Luft bei niederer Temperatur, als das nach 2 bereitete. BERZELIUS. W.]

Verbindungen des Tantals.

Tantal und Sauerstoff.

A. Tantalige Säure. TaO^2 .

Tantaloxyd. — Findet sich als tantaligsaures Eisenoxydul im Tantalit von Kimito.

Darstellung. Man presst die geglühte Tantalsäure in die Spur eines Kohlentiegels, welche nur die Weite eines Federkiels [454] hat, und glüht 1 Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer. Nur äußerlich erzeugt sich ein wenig metallisches Tantal.

Eigenschaften. Ungeschmolzene, porose, dunkelgraue Masse, von der Form der Spur, nur zusammengezogener, auf dem Wetzstein zu schleifen, und dann eine metallische, stahlgraue Farbe annehmend; das Glas ritzend, zu einem dunkelbraunen, nicht metallglänzenden Pulver zerreibbar, die Elektrizität nicht leitend. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. ECKEBERG erhielt durch Weissglühen des Tantaloxys im Kohlentiegel eine mäßig harte, schwarzgraue, etwas metallglänzende Masse, HATCHETT ein schwarzes Pulver.

BERZELIUS.			
Ta	185	92,04	92,02
2 O	16	7,96	7,98
TaO^2	201	100,00	100,00

$$(TaO = 1153,72 + 100 = 1253,72. \text{ BERZELIUS.})$$

Geglühte Tantalsäure, mit Zink und wässriger Salzsäure in Berührung, reducirt sich nicht; Schwefelsäure-haltende wird, wenn sie zuvor getrocknet ist, blau, ohne sich zu lösen; wenn sie aber noch feucht ist, so löst sie sich erst zu einer schön blauen, dann zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (salzsaure tantalige Säure?), aus welcher Ammoniak dunkelbraune Flocken (vom Hydrat der tantaligen Säure?) fällt, die an der Luft wieder weiss werden. WÖHLER.

B. Tantalsäure. TaO^3 .

Tantalozyd, Tantalerde, Acide tantalique, Oxyde de Tantale.

Bildung. 1. Das nach (1) dargestellte Tantal entzündet sich an der Luft weit unter der Glühhitze und verglimmt mit großer Lebhaftigkeit vollständig zu Tantalsäure. Es verwandelt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, unter Zersetzung des Wassers oder der Kohlensäure, in tantalsaures Kali. Es löst sich in wässriger Flusssäure unter Entwicklung von Wärme und von Wasserstoffgas auf; sehr schnell in einem Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure. Salpetersäure löst bei längerem Sieden nur eine Spur auf; eben so kochendes Vitriolöl, und seine Wirkung wird durch Zusatz von Salpetersäure nicht verstärkt. Salzsäure oder Salpetersäure für sich, und wässriges Kali wirken nicht ein. BERZELIUS.

2. Die tantalige Säure oxydirt sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; der besondere Geruch, den sie an feuchter Luft ausstößt, rührt von etwas beigemischtem Mangan her; bis zum Rothglühen erhitzt, verglimmt sie, so lange man von aussen Wärme zuführt, bis sie in grauweiße Tantalsäure verwandelt ist, wobei sie 3,5 bis 4,2 Proc. Sauerstoff aufnimmt. Mit Kali oder Salpeter geglüht, erzeugt sie tantalsaures Kali; in letzterem Falle unter schwachem Verpuffen. Sie wird durch Salzsäure, Salpetersäure, [455] Salpetersalzsäure, Flusssäure und ein Gemisch von Fluss- und Salpeter-Säure nicht verändert. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

Darstellung. 1. Der geschlämmte Tantalit wird mit 2 Th. Kalihydrat geschmolzen, die Masse wird in heissem Wasser aufgelöst, und die filtrirte Auflösung mit Salz, oder Salpeter-Säure übersättigt, wo das Tantalsäurehydrat (jedoch nicht alles, BERZELIUS) in weissen Flocken niederfällt, die man auswascht. ECKEBERG. — 2. Man glüht 1 Th. Tantalit mit 5 Th. einfach-kohlensaurem Kali und 2 Th. Borax, weicht die geschmolzene Masse mit Wasser auf, und übersättigt sie mit Salzsäure, wo das, mit Wasser auszuwaschende, Tantalsäurehydrat bleibt. WOLLASTON. — 3. Man erhitzt ein feines Gemenge von 1 Th. Tantalit und 6 bis 8 Th. zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel bis zum glühenden Fluss, bis Alles klar fließt, und nichts Ungelöstes mehr auf dem Boden des Tiegels zu bemerken ist; kocht die nach dem Erkalten feingepulverte Masse wiederholt mit Wasser aus, bis dieses kein schwefelsaures Kali, Eisen und Mangan mehr aufnimmt; digerirt das ungelöst bleibende Tantalsäurehydrat, welchem Eisenoxyd, Zinnoxid und Scheelsäure beigemischt ist, mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, welches letztere 2 Substanzen löst und das Eisenoxyd in Hydrothion-Eisenoxydul verwandelt; filtrirt, wäscht mit Wasser aus, welches etwas Zweifach-Hydrothion-Ammoniak enthält; kocht das Ausgewaschene mit concentrirter Salzsäure, bis sich seine grüne Farbe in Weiss verwandelt hat, giest die Salzsäure ab und wäscht das Tantalsäurehydrat mit siedendem Wasser aus. BERZELIUS. — Das nach einer dieser Weisen erhaltene Hydrat lässt sich durch Glühen in reine Tantalsäure überführen. — Soll sie möglichst frei von Kieselerde sein, so muss man das Hydrat in wässriger Flusssäure lösen, das Filtrat mit Schwefelsäure mischen, abdampfen und so lange glühen, als Gewichtsverlust eintritt; alle Kieselerde entweicht als Fluorsiliciumgas. BERZELIUS.

Eigenschaften. Weisses, unschmelzbares, feuerbeständiges, geschmack- und geruch-loses, Lackmus nicht röthendes Pulver; spec. Gewicht 6,5, ECKEBERG. Wird bei jedesmaligem Glühen citrongelb. WÖHLER. [Das spec. Gew. der Tantalsäure ist sehr verschieden, indem es sich nach der Temperatur richtet, der es ausgesetzt war und demnach von seinem Molecularzustande abhängt. Das specifische Gewicht der amorphen Säure, die aus der Chlorverbindung dargestellt und über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt wurde, ist 17,280; das der krystallisirten Säure [durch Fällung erhalten?] ist 7,284. Als man diese Säuren 4 Stunden lang der Hitze eines starken Kohlenfeuers aussetzte, stieg ihr specifisches Gewicht auf 7,851 und einmal auf 7,9944; nach dem Glühen in einer Porcellanröhre aber sank es wieder auf 7,783 herab, während die Säure im Aeussern keine Veränderung zeigte. Das spec. Gewicht der Tantalsäure aus dem Tantalit von Ytterby war = 7,43. Das höchste und niedrigste spec. Gewicht, das an der Tantalsäure beobachtet wurde, ist 8,264 und 7,022. W.]

BERZELIUS.			
Ta	185	88,51	88,487
3 O	24	11,49	11,513
TaO ³	209	100,00	100,000

$$(Ta^2O^3 = 2 \cdot 1153,72 + 3 \cdot 100 = 2607,44. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. 1. Durch eine starke galvanische Batterie zu Metall. CHILDREN. — 2. Durch Weissglühen mit Kohle theils zu Metall, theils zu tantaliger Säure; durch Hinwegleiten von Wasserstoffgas über in einer Röhre glühende Tantalsäure, jedoch unter höchst unbeträchtlichem Gewichtsverlust, [456] in ein graues (blauschwarzes, WÖHLER) Oxyd, das beim Glühen an der Luft wieder weiss wird. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTS. Wohl Verbindung von Tantalsäure mit tantaliger. WÖHLER. — Durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff in Schwefeltantal, Kohlenoxyd und freien Schwefel ($TaO^3 + 3CS^2 = TaS^3 + 3CO + 3S$). — 4. Durch Erhitzen mit Flusssäure in Fluortantal. [5. In Wasserstoff- oder Hydrothiongas erhitzt, bleibt die Tantalsäure farblos, beim Glühen in einem Strom von Ammoniakgas wird sie aber grau und gibt eine geringe Menge Wasser. ROSE. W.]

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Tantalsäurehydrat.* — Wird durch Füllen des in Wasser gelösten tantalischen Kali's mittelst Salzsäure und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser, bis dasselbe salzsäurefrei abläuft, erhalten. Schneeweiss, voluminos, röthet, im feuchten Zustande darauf gelegt, Lackmuspapier, und färbt sich mit Galläpfelaufguss orange. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

GAHN, BERZ. u. EGGERTZ.					
TaO ³	209	88,56	88,53	bis	89,5
3 HO	27	11,44	11,17	„	10,5
TaO ³ ,3HO	236	100,00	100,00	bis	100,0

Entwickelt, in einer Retorte erhitzt, ein nicht saures Wasser, reine Säure lassend, GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ, wobei nach BERZELIUS biswellen ein Erglimmen zu bemerken ist.

b. Mit Säuren. — Die geglühte Säure ist nach BERZELIUS auf nassem Wege in allen Säuren unauflöslich, wenn sie nicht zuvor wieder mit Kali oder 2fach-schwefelsaurem Kali geschmolzen ist. Das Hydrat löst sich reichlich in Flusssäure und Sauerkleeasalz, wenig in Schwefel- und Salz-Säure, nicht oder höchst wenig in Salpeter-, Klee-, Wein-Citronen-, Essig- und Bernstein-Säure und in Weinstein. GAHN, BER-

ZELIUS u. EGGERTZ. — Diese Auflösungen sind farblos; einige derselben werden bei Zusatz von Wasser gefärbt; einige werden mit concentrirter wässriger Phosphorsaure zu einer weissen undurchsichtigen Gallerte. Kohlensäure und hydrothionsaure Alkalien schlagen aus ihnen, unter Freiwerden der Kohlen- oder Hydrothion-Säure, weisse Flocken von Tantalsäurehydrat nieder. Einfach-Cyaneisenkalium färbt die Auflösung der Tantalsäure in Sauerkleesalz gelb. — Galläpfelaufguss bewirkt, wenn die Säure nicht zu sehr vorschlägt, eine pomeranzengelbe Färbung der Flüssigkeit, und, in grösserer Menge zugefügt, einen ebenso gefärbten Niederschlag. — Zink gibt einen weissen.

[Dieser Niederschlag entsteht nicht in Gegenwart nichtflüchtiger organischer Säuren und wird ferner von ätzenden Alkalien wieder gelöst. ROSK. W.]

c. Mit Salzbasen zu *tantalsauren Salzen*. — Die Tantalsäure hat grössere Affinität gegen die Salzbasen und zwar besonders gegen die fixen Alkalien, als gegen die Säuren. Sie bildet mit ihnen sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege lösliche und unlösliche Verbindungen. Stärkere Säuren scheiden aus den tantalsauren Salzen Tantalsäurehydrat [457] als einen milchweissen Niederschlag ab, welcher durch seine Unauflöslichkeit in Säuren und durch sein Unvermögen, Flüssen vor dem Löthrohre eine Farbe zu ertheilen, erkannt wird; Galläpfeltinctur fällt ihre wässrige Lösung pomeranzengelb, wenn das Alkali nicht zu sehr vorwaltet. Hydrothion-Kali und Einfach-Cyaneisenkalium veranlassen keinen Niederschlag.

[Die tantalsauren Alkalien werden von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. Der Niederschlag ist ein saures Salz, das sowohl fixes Alkali als Ammoniak enthält; [Tantalsäurehydrat, das kleine Mengen von Ammoniak oder dem feuerbeständigen Alkali enthält. ROSK. (*Ausführl. Handbuch* I, 393) L.]. — Der Niederschlag, den Salzsäure in tantalsauren Alkalien hervorbringt, löst sich im Ueberschuss der Säuren und bildet eine opalisirende Flüssigkeit, die von Schwefelsäure selbst im Kochen nur theilweise gefällt wird. — Die alkalischen Salze werden durch Kohlensäure zersetzt und desshalb wird eine Auflösung von tantalsaurem Natron an der Luft trübe. — Tantalsaures Natron, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, gibt mit Ferrocyankallium einen gelben flockigen und mit Ferridcyankallium einen weissen Niederschlag; der erstere ist in einer grossen Menge Salzsäure nur wenig löslich. — Wird in eine mit einer Säure vermischte Lösung von tantalsaurem Natron ein Stück Zink gesteckt, so bildet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag. [Eine Auflösung von Chlortantal in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zink blau. Die blaue Farbe geht nicht ins Braune über, die blaue Säure wird aber bald weiss. Ebenso verhält sich eine Auflösung in starker Salzsäure, der wenig Wasser zugefügt ist. ROSK. L.] — Die Unlöslichkeit des tantalsauren Natrons in überschüssiger Natronlauge und der daraus folgende Umstand, dass eine starke Auflösung dieses Salzes durch diese beiden Reagentien gefällt wird, unterscheidet diese Säure von allen übrigen (mit Ausnahme der Niob- und Pelopsäure) und besonders von Scheelsäure, der sie im Uebrigen sehr ähnlich ist. W.]

Tantal und Boron.

Boraxsaure Tantalsäure. — Die Tantalsäure löst sich in schmelzender Boraxsäure zu einem farblosen Glase auf. ECKEBERG.

Tantal und Phosphor.

Phosphortantal liess sich bis jetzt nicht darstellen.

Phosphorsaure Tantalsäure. — a. Tantalsäure schmilzt mit der

Phosphorsäure zu einem farblosen (bei Gegenwart von Scheelsäure blauen) Glase zusammen. ECKEBERG.

b. Concentrirte wässrige Phosphorsäure, zu einer Auflösung der Tantalsäure in Schwefel- oder Salz-Säure gefügt, erzeugt eine weisse, undurchsichtige Gallerte. THENARD.

Tantal und Schwefel.

A. *Schwefel-Tantal*. — 1. Tantal, in Schwefeldampf erhitzt, entzündet sich beim anfangenden Glühen und verbrennt mit großer Lebhaftigkeit zu Schwefeltantal. BERZELIUS. — 2. Man leitet Schwefelkohlenstoffdampf über weifsglühende Tantalsäure, wie bei der Bereitung des Schwefeltitans (II, 424). H. ROSE. — (*Gib.* 73, 139). — Es erzeugt sich kein Schwefeltantal beim Glühen des Tantals mit Schwefel, oder beim Glühen der Tantalsäure mit Schwefel oder Zinnober, oder in einem Strom von Hydrothiongas, GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ; auch durch Schwefelkallium auf trockenem oder nassem Wege wird die Tantalsäure nicht zersetzt. BERZELIUS.

Graue, feinkörnige, zart anzufühlende Masse, welche sich zu metallglänzenden, stahlgrauen, dem Graphit ähnlichen, die Elektricität leitenden Massen zusammenpressen lässt. ROSE, BERZELIUS.

Nach BERZELIUS.		
Ta	185	79,40
3 S	48	20,60
TaS ³	233	100,00

Das Schwefeltantal verbrennt an der Luft beim anfangenden Glühen, indem der Sauerstoff den Schwefel austreibt, mit bläulicher Schwefelflamme zu Tantalsäure, welche etwas Schwefelsäure so fest zurückhält, dass sie fast nur durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak entfernt werden [458] kann. 100 Th. Schwefeltantal liefern 89,6 bis 89,743 Th. Tantalsäure. — Löst sich, mit Kalihydrat bei abgehaltener Luft geschmolzen, zu einem gelbrothen, an den Kanten mit grünblauer Farbe durchscheinenden Gemisch von tantalsaurem Kali und Schwefel-Tantalkalium auf, welches beim Hinzufügen von Wasser sogleich durch Wiedererzeugung des Schwefeltantals schwarz wird, und sämmtliches Kali im freien Zustande an das Wasser abtritt. Das hierbei niederfallende [gewässerte?] Schwefeltantal ist ein schwarzes, bei durchfallen dem Lichte dunkelgrünblaues Pulver, welches sich, wenn die Luft nicht abgehalten wird, in wenigen Stunden zu weisser Tantalsäure oxydirt. — Leitet man in der Kälte Chlorgas über Schwefeltantal, so erhitzt es sich in 2 Stunden und verwandelt sich, jedoch ohne Feuerentwicklung, in Chlortantal und Chlorschwefel. Beim Erwärmen erfolgt die Zersetzung rascher. — Ein Gemisch von Fluss- und Salpeter-Säure löst das Schwefeltantal unter Rücklassung von Schwefel auf; kochende Salpetersäure verwandelt es in Schwefelsäure und in, meist ungelöst bleibende, Tantalsäure. Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure und wässriges Kali wirken nicht ein. BERZELIUS.

B. *Schwefelsaure Tantalsäure*. — a. *Basisch*. — Wasser fällt aus der Lösung b Tantalsäure, die einen Theil der Schwefelsäure fest zurückhält, und ihn erst beim Glühen, besonders mit kohlensaurem Ammoniak, verliert. Dieselbe Verbindung bleibt beim Verbrennen des

Schwefeltantal. BERZELIUS. Auch scheidet sie sich nach dem Schmelzen der Tantalsäure mit 2fach-schwefelsaurem Kali bei Zusatz von Wasser ab. Sie ist, in noch feuchtem Zustande, in Salzsäure und wässrigem Kali löslich. WÖHLER.

b. *Saure.* — Das Tantal säurehydrat löst sich sparsam in Vitriolöl. Wasser schlägt daraus die Verbindung a nieder. BERZELIUS.

Tantal und Chlor.

A. *Chlor-Tantal.* — TaCl_3 . — Das erhitzte Tantal verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlorgas und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher sich zu einem gelbweißen, nicht krystallischen Mehl verdichtet. Dasselbe erhält man, wenn man das Gemenge von Chlorschwefel und Chlortantal, welches bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefeltantal entsteht (s. oben), zur Verflüchtigung des Chlorschwefels, gelinde erwärmt. — Das Chlortantal zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen und Erhitzung in, sich abscheidende, durchscheinende Tantalsäure und in wässrige Salzsäure, die nur wenig Tantalsäure gelöst behält. BERZELIUS.

[Verflüchtigt sich bei 144° , schmilzt bei 220° . Bei Behandlung mit Vitriolöl bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur löst es sich zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die sich beim Kochen stark trübt und beim Erkalten eine weißse opalisirende Gallerte bildet, die in angesäuertem Wasser unlöslich ist. Löst sich in Salzsäure in der Kälte und bildet eine trübe Lösung, die nach einiger Zeit zu einer ziemlich steifen Gallerte gerinnt. Wird diese mit Wasser behandelt, so lösen sich Spuren von der Säure auf, die beim Kochen nicht wieder gefällt werden. Kochende Salzsäure löst das Chlortantal nicht vollständig auf und nach dem Erkalten bildet die Auflösung keine Gallerte; setzt man darauf Wasser hinzu, so entsteht eine trübe Lösung, die sich beim Kochen nicht weiter verändert. Schwefelsäure bringt selbst in der Kälte nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag hervor. — Von siedendem Wasser wird das Chlortantal nicht vollständig zersetzt, aber Wasser, welches etwas Ammoniak enthält, zersetzt es vollständig in der Kälte, indem sich die Säure in Flocken ausscheidet, die schnell auf dem Filter gesammelt werden müssen. — Kalilauge zersetzt es nicht vollständig, kohlen saures Kali lässt es selbst beim Kochen unverändert. Schwärzt sich nicht in Hydrothiongas bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen aber entwickelt es darin Salzsäuregas und verwandelt sich in Schwefeltantal. ROSE. W.]

[459] B. *Tantalsaures Dreifach-Chlortantal?* — Leitet man durch ein glühendes Gemenge von Tantalsäure und Kohle trocknes Chlorgas, so erhält man ein weißes, an der Luft schwach rauchendes Sublimat, welches sich beim Erhitzen in einen farblosen Dampf verwandelt, der sich zu einer seidenglänzenden concentrisch-faserigen Masse verdichtet. Bisweilen schmilzt das Sublimat beim Erhitzen theilweise, und gibt dann einen gelben Dampf, wie wenn es überschüssiges Chlortantal enthielte, wohl, wenn mehr Kohle angewandt wurde. — Durch Wasser wird die Verbindung unter Erhitzung und Abscheidung gallertartiger Salzsäurehaltender Tantalsäure zersetzt; mit Salzsäure dagegen gibt sie eine klare Lösung. WÖHLER.

C. *Salzsaure Tantalsäure.* — 1. Durch Kochen des Tantal säurehydrats mit wässriger Salzsäure. — 2. Durch Versetzen des Chlortan-

tals mit Wasser. — 3. Durch Auflösen von B in Salzsäure. — Die Auflösung wird nicht durch Wasser getrübt. Sie setzt beim Abdampfen die Tantsäure im durchscheinenden Zustande ab. — Die nach (3) erhaltene Lösung trübt sich nicht beim Kochen, ausser wenn sie concentrirt ist, und klärt sich dann wieder bei Wasserzusatz; Schwefelsäure fällt aus ihr selbst in der Kälte fast alle Tantsäure. WÖHLER.

Die Schwefelsäure-haltende Tantsäure (II, 442, a) löst sich in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht, und bei längerem Zusammenstellen reichlich. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, trübt sich beim Kochen und gibt einen weissen Niederschlag von Schwefelsäure-haltender Tantsäure. Auch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fallen aus der Lösung die Tantsäure in Verbindung mit etwas Schwefelsäure fast vollständig, in Gestalt eines milchweissen schweren Niederschlags; die Fällung erfolgt sogleich, wenn die Lösung heiss oder concentrirt, allmählig, wenn sie kalt und verdünnt ist. WÖHLER.

Während das reine Chlortantal, durch Wasser zersetzt, die meiste Tantsäure fallen lässt, so löst sich sein Gemisch mit Chlorschwefel (wie man es bei der Zersetzung des Schwefeltantals durch Chlor erhält) bis auf wenig abgeschleudenen Schwefel völlig in Wasser; diese Lösung trübt sich beim Erhitzen, und setzt beim Abdampfen gallertartige Tantsäure ab. BERZELIUS. [Die aus dem Chlorschwefel entstehende Schwefelsäure veranlasst wohl dieses verschiedene Verhalten der Chlorverbindung.]

Tantal und Fluor.

A. *Fluor-Tantal*. — Man dampft saure flusssaure Tantsäure zur Trockne ab. — Weisse, undurchsichtige, nicht krystallische Masse, in der Glühhitze weder verdampfend, noch sich zersetzend. Zerfällt mit Wasser in sich auflösende saure flusssaure Tantsäure und in ungelöst bleibende Tantsäure, welche etwas Flusssäure zurückbehält. Vereinigt sich mit andern Fluormetallen zu *Fluor-Tantalmetallen*, welche feuerbeständig sind, aber eine Neigung haben, durch heisses Wasser in ein weisses niederfallendes Pulver, in welchem die Tantsäure vorherrscht, und in eine mehr saure Auflösung zersetzt zu werden. BERZELIUS.

[460] *Basisch flusssaure Tantsäure*. — a. Geglühte Tantsäure zerfällt in wässriger Flusssäure, ohne sich darin zu lösen, und nimmt etwas Flusssäure auf, welche sie beim Glühen wieder entwickelt. BERZELIUS. — b. Der Niederschlag, welchen Wasser mit Fluortantal erzeugt.

C. *Saure flusssaure Tantsäure*. — *Tantalfuorwasserstoffsäure*. — Es scheint noch unentschieden, ob sie *vierfach-flusssaure Tantsäure* ist $= \text{TaO}_3, 4\text{HF}$; oder, wenn man sich 3 HO entzogen denkt $= \text{TaF}_3, \text{HF}$, oder ob sie *fünffach-flusssaure Tantsäure* ist $= \text{TaO}_3, 5\text{HF}$, oder: nach Abzug von 3 HO $= \text{TaF}_3, 2\text{HF}$. — Tantsäurehydrat, nach Weise 3 (II, 439) bereitet, löst sich augenblicklich in wässriger Flusssäure. Noch unzersetzt gebliebener Tantalit und derjenige Theil der Tantsäure, welcher zwar schon sein Eisenoxydul an das zweifach-schwefelsaure Kali abgetreten, aber sich noch nicht darin gelöst hatte, bleibt ungelöst zurück. — Die wasserhelle Lösung, erst freiwillig, dann bei 30° verdunstet, setzt neben, durch Verflüchtigung der überschüssigen Flusssäure am Rande der Schale entstehendem Fluortantal, Krystalle von saurer flusssaurer Tantsäure ab. Die Krystalle verwandeln sich durch bloßes Verwittern an der Luft, wobei sie Flusssäure und Wasser verlieren, schneller beim Erwärmen, in Fluortantal. Im frischen Zustande sind sie unzersetzt in Wasser löslich. BERZELIUS.

Tantal und Stickstoff.

A. *Tantalsaures Ammoniak*. — Tantalsäurehydrat, mit wässrigem Ammoniak digerirt, bildet mit einem Theile desselben eine unlösliche, Lackmus nicht röthende, Verbindung, welche beim Erhitzen oder beim längeren Aussetzen an die Luft das Ammoniak wieder fahren lässt. Das Salz liefert mit Erdsalzen oder schweren Metallsalzen durch doppelte Affinität tantalsaurer Erde oder tantalsaures schweres Metalloxyd. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. — Fällt man die Lösung der Schwefelsäurehaltenden Tantalsäure in Kali durch Salmiak, so erhält man einen Niederschlag von tantalsaurom Ammoniak, welcher, bei abgehaltener Luft geglüht, blauschwarze Tantalsäure lässt. WÖHLER.

[Nach ROSE (*Ausf. Handb.* 1, 293) ist dieser Niederschlag Tantalsäurehydrat, der nur kleine Mengen Ammoniak und Kali enthält. L.]

B. In kohlenausem Ammoniak ist die Tantalsäure sehr wenig löslich. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

C. *Fluortantal-flusssaures Ammoniak* oder *Fluor-Tantal-Ammonium*. — Ist nach BERZELIUS $\text{NH}_4\text{F}, \text{TaF}_3$. — Man versetzt saure flusssaure Tantalsäure mit Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, und dampft ab. — Schuppige Krystalle. — Entwickelt beim Erhitzen im Platinapparat flusssaures Ammoniak mit einer Spur von Fluortantal als Sublimat, während Fluortantal zurückbleibt. Leicht, unter Absatz eines weissen Pulvers, in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit löslich, aus welcher beim Kochen noch mehr Pulver niederfällt. BERZELIUS.

[461]

Tantal und Kalium.

A. *Tantalsaures Kali*. — Die Tantalsäure lässt sich mit Kalihydrat zusammenschmelzen; sie treibt beim Schmelzen, nicht auf nassem Wege, aus dem kohlenausen Kali die Säure aus. BERZELIUS. Lässt man erkalten, bevor die Zersetzung beendigt ist, so zeigt sich dieselbe Durchbrechung der erstarrten Rinde, durch die sich aus dem Innern entwickelnde Kohlensäure, wie beim titansausen Kali (II, 433 — 434). H. ROSE. Das Tantalsäurehydrat ist in wässrigem Kali löslich. Auch die noch feuchte Schwefelsäurehaltende Tantalsäure löst sich sehr leicht und reichlich in wässrigem Kali. WÖHLER. — Die geschmolzene Verbindung ist bei überschüssiger Säure undurchsichtig, bei gröfserem Kaligehalt glasähnlich, und in diesem Falle völlig in reinem Wasser, aber in der Kälte nicht in solchem löslich, welches kohlenauses Kali hält. Schmelzt man daher Tantalsäure mit überschüssigem kohlenausen Kali, so lässt sich zuerst das meiste unzersetzt gebliebene kohlenauses Kali durch kaltes Wasser ausziehen; der mit kaltem Wasser abgespülte Rückstand wird dann in kochendem gelöst und bei abgehaltener Luft abgedampft. Es bleibt ein nicht krystallischer Rückstand, von schwach metallischem unangenehmen Geschmacke. Aus seiner wässrigen Lösung schlagen alle Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, die Tantalsäure nieder. BERZELIUS. — Aus der Lösung der Schwefelsäurehaltenden Tantalsäure in wässrigem Kali fällt Salmiak die Tantalsäure, jedoch nicht vollständig, als tantalsaures Ammoniak. WÖHLER.

[Schmelzt man Tantalsäure mit kohlenausem Kali zusammen, so entsteht ein Doppelsalz von tantalsaurom und kohlenausem Kali, die Lösung setzt aber nach einiger Zeit oder beim Verdampfen eine beträchtliche Menge saures tantalsausen Kali ab. Gewöhnlich bleibt, wenn Tantalsäure mit kohlenausem Kali zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, die Tantalsäure gröfstentheils als saures Salz zurück. ROSE. W.]

B. Schwefelsaures Tantalsäure-Kali. — Durch Schmelzen der Tantalsäure mit 2fach-schwefelsaurem Kali. Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt, welches Tantalsäurehydrat ungelöst lässt. BERZELIUS.

C. Fluor-Tantalkalium. — a. *Mit geringerem Tantalgehalt.* Man versetzt die saure flusssaure Tantalsäure in der Wärme so lange mit Kali, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt; oder man erwärmt wässriges 2fach-flusssaures Kali mit Tantalsäure, wobei einfach-flusssaures Kali in der Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten schieft die Verbindung in wasserfreien Schuppen an.

				Oder:	BERZELIUS.	
2 K	78,4	21,97	2 KO	94,4	26,45	23,54
Ta	185	51,83	TaO ³	209	58,56	56,99
5 F	93,5	26,20	5 (F—O)	53,5	14,99	*)
356,9		100,00	356,9		100,00	

*) Der 19,47 betragende Verlust bestand nach BERZELIUS nicht blofs in Flusssäure, sondern zugleich in etwas Kieseelerde.

Die Verbindung zersetzt sich nicht beim Weifsglühen in Platinfäfsen, selbst nicht beim Glühen mit entwässertem 2fach-schwefelsauren Kali, von welchem blofs die überschüssige Schwefelsäure flüchtig wird. Entwickelt mit [462] Wasser-haltender Schwefelsäure Flusssäure. Wird durch Kalium unter Feuerentwicklung in Tantal und in Fluorkalium zersetzt. Löst sich wenig, aber vollständig in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, ein weifses Pulver absetzend, welches reicher an Tantal ist, als das aufgelöst bleibende.

b. Mit gröfserem Tantalgehalt. — 1. Man fügt zu der warmen Auflösung von a, noch ehe es angeschossen ist, Flusssäure; diese nimmt $\frac{1}{3}$ des Kali's hinweg, 2fach-flusssaures Kali bildend. — 2. Man übersättigt, in kochendem Wasser gelöstes, tantalsaures Kali mit Flusssäure. — Schiefst beim Erkalten in feinen und kurzen, wasserfreien Nadeln an. — Gibt bei der Analyse 63 Proc. Tantalsäure; enthält wahrscheinlich 3 At. Kalium, 2 Tantal und 9 Fluor. — Verhält sich in der Glühhitze für sich und mit 2fach-schwefelsaurem Kali, so wie gegen Schwefelsäure, gleich a. — Ebenfalls schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

Tantal und Natrium.

A. Tantalsaures Natron. — Durch Zusammenschmelzen der Tantalsäure mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron. Nur in heifsem Wasser löslich, beim Erkalten wieder größtentheils zu Boden fallend. — Vor dem Löthrohre treibt die Tantalsäure aus dem kohlen-sauren Natron die Kohlensäure unter Brausen aus; das gebildete tantalsäure Natron schmilzt nicht. BERZELIUS. [Durchsichtig, trübt sich beim Erhitzen, indem sich ein weifses saures Salz ausscheidet. Nach dem Glühen in Wasser unlöslich. Bleibt beim Glühen in einem Strom von Hydrothion farblos, aber der ganze Natrongehalt verwandelt sich in Hydrothion-Schwefelnatrium. Wird eine kalte Lösung von tantalsaurem Natron mit Aetznatron behandelt, oder bei gewöhnlicher Temperatur über Vitriolöl verdunstet gelassen, so sind die dabei entstehenden Verbindungen in Wasser nicht mehr vollständig löslich.

Wenn man Tantalsäure anhaltend mit überschüssigem kohlensauren Natron schmelzt und die Masse mit Wasser behandelt, so bleibt ein saures Salz zurück. Der Sauerstoff, der beim Schmelzen ausgetriebenen Kohlensäure verhält sich zu dem der Tantalsäure wie 3 : 4. W.]

B. Mit Borax bildet die Tantalsäure ein farbloses Glas, welches beim stofsweisen gelinden Blasen trübe, und bei Ueberschuss von Tantalsäure nach dem Abkühlen schmelzweifs wird. BERZELIUS. [ROSE fand dasselbe mit reiner Tantalsäure aus dem Tantalit von Finnland. W.]

C. In Phosphorsalz löst sich die Tantalsäure sehr leicht und reichlich zu einem, auch beim Abkühlen klar bleibenden, farblosen Glase auf. BERZELIUS. [In beiden Flammen gibt die Tantalsäure ein farbloses durchsichtiges Glas; Zusatz von Eisenvitriol gibt der Perle keine rothe Farbe. ROSE. W.]

D. *Fluor-Tantalnatrium*. — Undeutliche, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Tantal und Baryum.

Tantalsaurer Baryt. — Tantalsäurehydrat, mit wässrigem salzsauren Baryt, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, digerirt, nimmt auf 209 Th. (1 At.) Tantalsäure höchstens 83,6 Th. (wenig über 1 At.) Baryt auf, und verwandelt sich dadurch in ein weisses unlösliches Pulver. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

Tantal und Calcium.

A. *Tantalsaurer Kalk*. — Unauflöslich. BERZELIUS.

[463] B. *Flusssäurer Tantalsäure-Kalk*. — Die wässrige Lösung verliert beim Abdampfen Flusssäure und setzt eine schwerlösliche Verbindung ab, welche dieselben Bestandtheile in andern Verhältnissen enthält. BERZELIUS.

Tantal und Magnium.

Flusssäure Tantalsäure-Bittererde. — Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen ebenfalls, eine schwer auflösliche Verbindung absetzend. BERZELIUS.

Tantal und Yttrium.

a. *Fergusonit*. — $6(YO;CeO;ThO),TaO_3$. X-System quadratisch. Spec. Gew. 5,8 bis 5,86. Braunschwarz, in dünnen Splittern durchscheinend. Entwickelt beim Erhitzen eine Spur Wasser, wird erst dunkel-, dann blass-gelb, ohne zu schmelzen. Löst sich langsam in Borax zu einem, so lange es heifs ist, gelben Glase; dasselbe wird, wenn es gesättigt ist, durch stofsweises Blasen trübe, und färbt sich schmutzig-gelbroth; löst sich langsam in Phosphorsalz, in der äufsern Flamme zu einem gelben, in der Innern zu einem farblosen, bei hinreichender Sättigung röthlichen Glase, welches dann beim Erkalten oder bei stofsweisem Blasen leicht trübe wird. Wird durch kohlensaures Natron, ohne sich zu lösen, zersetzt, unter Rücklassung einer röthlichen Schlacke. BERZELIUS. Durch zweifach-schwefelsaures Kali zersetzbar.

	At.			HARTWALL.
CeO	1	54	5,98	4,68
YO	10	400	44,33	41,91
ZrO	1	30,4	3,37	3,02
TaO ³	2	418	46,32	47,75
U ² O ³	.	.	.	0,95
Fe ² O ³	.	.	.	0,34
SnO ²	.	.	.	1,00
	1	902,4	100,00	99,65

b. *Ytterotantalit*. — a. *Braunschwarzer*. — $4(\text{CaO};\text{YO};\text{UO};\text{FeO}),\text{TaO}_3$. — In dünnen Splitttern mit bläsgelber Farbe durchscheinend. Verknüstert schwach vor dem Löthrohr, und färbt sich hellgelb, ohne zu schmelzen; gibt mit viel Borax ein gelbes klares Glas, mit weniger ein dunkelgelbbraunes; löst sich in mehr Phosphorsalz unter Abscheidung eines weissen Skeletts, welches nur sehr langsam verschwindet, zu einem in der Hitze gelben, nach dem Erkalten farblosen Glase; bei stärkerer Sättigung mit Ytterotantalit entsteht in der innern Flamme ein trübes Glas, in der Hitze bläsgrün, nach dem Erkalten weils getrübt; löst sich nicht in kohlensaurem Natron. Hält 5,7 Proc. Wasser. BERZELIUS.

β. *Schwarzer*. — $3(\text{CaO};\text{YO};\text{FeO}),\text{TaO}_3;\text{WO}_3$. — Spec. Gew. 5,395. Ritzt Glas. Schwarz, metallglänzend, undurchsichtig, verknüstert schwach vor dem Löthrohr und wird dunkelbraun, ohne zu schmelzen; gibt mit Borax ein klares farbloses oder gelbliches Glas, welches, wenn es weniger Ytterotantalit hält, bei stoisweisem Blasen, wenn es mehr hält, auch ohne dieses undurchsichtig wird; löst sich langsam unter Ausscheidung eines sich schwierig lösenden Skeletts in Phosphorsalz zu einem farblosen oder gelblichen Glase, welches, wenn mehr Ytterotantalit gelöst ist, in der innern Flamme safranroth und endlich undurchsichtig wird; schwillt mit kohlensaurem Natron an und bleibt, nachdem sich dieses in die Kohle gezogen hat, als weisse Masse. Hält 5,4 Proc. Wasser. BERZELIUS. [Spec. Gewicht = 5,882 (ECKEBERG) = 5,07 PERKZ; verliert beim Glühen 5,34 Proc. Wasser und nachher ist das spec. Gew. = 6,40. Enthält reine Tantalsäure, frei von Niob- und Pelopsäure. ROSK. (Pogg. 72, 165). W.]

[464] γ. *Gelber*. — Dieselbe Formel, wie bei b. — Spec. Gew. 5,882 ECKEBERG. Welcher als Glas. Braungelb, undurchsichtig. Verknüstert schwach vor dem Löthrohr, wird hellgelb, ohne Schmelzung. Gibt mit Borax in der innern Flamme ein klares gelbes Glas, welches beim Abkühlen noch stärker gelb und beim stoisweisen Blasen milchweiss wird. Verhält sich gegen Phosphorsalz wie a, nur ist die in der innern Flamme gesättigte Perle lebhafter grün, und wird beim Erkalten bläsgrünroth und stark getrübt, was von scheelsaurem Eisenoxydul herrührt. Hält 4,6 Proc. Wasser. BERZELIUS.

Alle 3 Arten des Ytterotantalits lösen sich nicht in wässrigen Säuren, werden aber durch schmelzendes 2fach-schwefelsaures Kali völlig zersetzt. Das in ihm enthaltene Wasser scheint nach BERZELIUS nicht wesentlich zu sein. Sie wurden im geglühten Zustande analysirt.

<i>Ytterotantalit a.</i>					<i>Ytterotantalit β.</i>				
	At.	BERZELIUS.			At.	BERZELIUS.			
CaO	11	308	3,18	3,26	4	112	7,48	6,25	
YO	95	3800	39,27	38,52	9	360	24,03	20,25	
UO	1	68	0,71	1,04				0,47	
FeO	1	35,2	0,36	0,49	2	70,4	4,69	3,16	
TaO ³	25	5225	54,00	51,82	4	836	55,79	57,00	
WO ³	2	240	2,48	2,59	1	120	8,01	8,25	
		9676,2	100,00	97,72		1498,4	100,00	95,38	

<i>Ytterotantalit γ, 2 verschiedene Proben 1 u. 2.</i>									
	At.	1.	BERZELIUS.		At.	2.	BERZELIUS.		
CaO	2	56	0,57	0,50	10	280	2,87	3,29	
YO	75	3000	30,34	29,78	71	2840	29,13	29,90	
UO	8	544	5,50	6,25	4	272	2,79	2,99	
FeO	3	103,6	1,07	1,04	5	176	1,81	2,44	
TaO ³	29	6061	61,30	60,12	29	6061	62,17	59,50	
WO ³	1	120	1,22	1,04	1	120	1,23	1,25	
		9886,6	100,00	98,73		9749	100,00	99,37	

Die Scheelsäure bei a und γ, 1 fand BERZELIUS Zinnsäure-haltig. — Er erhielt bei seinen Analysen Uranoxyd und Eisenoxyd; sie sind aber auf Uranoxyd und Eisenoxyd berechnet. — Die Berechnungen stimmen mit den Analysen nicht genau, wohl wegen beigemengter fremdartiger Fossilien.

c. *Euxenit*. — Ungefähr: $4(\text{CaO};\text{MgO};\text{CeO};\text{LaO};\text{YO};\text{UO}),1\text{TiO}_2,1\text{TaO}_3$, also Verhältniss der Basen zu den Säuren = 2 : 1. — Spec. Gew. 4,60. Braun-

schwarz, metallisch fettglänzend. Zeigt beim Erhitzen unter Wasserverlust Erglimmen. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; gibt mit Borax in der äußern Flamme ein braungelbes Glas, welches, wenn genug Fossil gelöst ist, seine Farbe sowohl beim Erkalten, als in der innern Flamme behält, und welches durch stoffsweises Blasen zu gelblichem Schmelz wird. Löst sich in Phosphorsalz in der äußern Flamme zu einem gelben Glase, welches sich beim Erkalten entfärbt, oder, bei stärkerer Sättigung mit dem Fossile, beim Erkalten grün wird (Uran); nach der Behandlung in der innern Flamme wird die grüne Farbe dunkler und schmutziger (wegen Beimischung der violetten Titanfärbung). Löst sich nicht in Salzsäure und Salpetersäure; wird durch schmelzendes 2fach-schwefelsaures Kali zer setzt. Hält ungefähr: 2,47 Kalk, 0,29 Bittererde, 2,18 Ceroxydul, 0,96 Lanthanoxyd, 25,09 Yttererde, 6,34 Uranoxydul, 7,94 Titansäure, 49,66 Tantalsäure, 3,97 Wasser (Verlust 1,10). Th. SCHNEIDER (Pogg. 50, 149).

[465]

Tantal und Thorium.

Pyrochlor. — Ungefähr: $2(2[\text{CaO}; \text{CeO}; \text{YO}; \text{ThO}; \text{MnO}; \text{FeO}], \text{TaO}_3) + \text{NaF}$. — Reguläres Oktaeder, ohne Blätterdurchgänge. Spec. Gew. 4,206 bis 4,326. Härter als Flussspath. Dunkelrothbraun; an dünnen Kanten mit brauner Farbe durchscheinend. Zeigt beim Erhitzen Erglimmen und entwickelt Flusssäure-haltendes Wasser. Wird vor dem Löthrohr hellbraungelb, und schmilzt sehr schwer zu schwarzer Schlacke. Gibt mit Borax in der äußern Flamme ein klares rothgelbes Glas, welches beim stoffsweisen Blasen leicht zu gelbem, und nach der Auflösung von viel Mineral zu weißem Schmelz wird; gibt mit Borax in der innern Flamme ein dunkelrothes Glas, welches bei stoffsweisem Blasen zu hellgraublauem Schmelz wird. Löst sich in Phosphorsalz unter schwachem Aufbrausen zu einem Glase, welches bei Anwendung der äußern Flamme in der Hitze gelb, nach dem Erkalten grasgrün ist, und bei Anwendung der äußern erst schmutzig-grün, dann violettroth wird. (So verhält sich der Pyrochlor von Fredrikswärn und Brevig; der von Miask zeigt keine Uranreaction.) Durch längeres Erhitzen mit Vitriolöl zersetzbar. — Der von Miask hält: Kalk 10,98, Bittererde Spur, Ceroxyd (wohl als Oxydul im Fossil) nebst Thorerde 13,15, Yttererde 0,81, Manganoxydul 0,15, Eisenoxydul 1,29, Tantalsäure 67,38, Titansäure und Zinnsäure Spur, Wasser 1,16. Der von Brevig hält gegen 5 Proc. Uranoxyd und 7 Proc. Wasser. WÖHLER (Pogg. 7, 417; 48, 83).

Tantal und Aluminium.

Tantalsäure Alaunerde. — Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Fernere Verbindungen des Tantals.

Mit Mangan und mit Eisen.

[ACHTZEHNTE CAPITEL.

N I O B.

H. ROSE. Pogg. 63, 317; 69, 118; auch N. Ann. Chim. Phys. 13, 350; 19, 165.
Ferner Pogg. 70, 572; 71, 157; 72, 155 und 471; 73, 455; 74, 288.
Th. SCHNEIDER. Pogg. 72, 561.

Geschichte. — WOLLASTON (Schw. 6, 256; 21, 60) beobachtete bald nach der Entdeckung des Tantals, dass der amerikanische Tantalit und der von Finnland, obgleich sie allem Anscheine nach beinahe dieselbe Zusammensetzung hatten, doch im specifischen Gewichte verschieden waren. THOMSON untersuchte 1836

Gmelin, Chemie. B. II. 5. A.

gleichfalls ein tantalhaltiges Mineral von Middletoth in Connecticut, dessen geringes spec. Gewicht ihn veranlasste, ihm den neuen Namen Torrellit zu geben. Andere Tantalite, die im spec. Gew. verschieden waren, wurden von ECKEBERG und BRAZZIUS untersucht, von denen eine in Folge ihres grossen Eisengehaltes den Namen Ferrotantalit erhielt. (*J. pr. Chem.* 13, 217; *Pogg.* 53.) Die Verschiedenheit im spec. Gewichte der Tantalite von verschiedenen Fundorten und der daraus erhaltenen Säuren war ferner der erste Umstand, durch den ROSK veranlasst wurde, auf eine nähere Untersuchung des Tantals und seiner Verbindungen einzugehen. Es zeigte sich, dass der schwarze Tantalit von Bodenmais ein spec. Gewicht = 6,39 hatte; das der aus ihm erhaltenen Säure betrug 6,542; rothbrauner Tantalit ebendaher hatte ein spec. Gewicht = 5,6996, und die Säure daraus = 5,605; Tantalit von derselben Farbe aus Nordamerika = 5,708, die Säure = 5,452. In Folge dieser Thatsachen untersuchte ROSK die Natur der sogenannten Tantalsäure genauer und wurde durch das Verhalten der Chlorverbindung zu dem Schlusse geführt, dass sie ein neues Metall enthielte, dem er den Namen Niob gab; in Folge hiervon fand er darin noch ein anderes neues Metall, welches er Pelop nannte.

Vorkommen. In Verbindung mit Tantal in den verschiedenen Mineralien, worin das letztere enthalten ist; besonders im Tantalit von Bodenmais in Baiern, welcher Niobsäure und eine beträchtliche Menge Pelopsäure enthält, dem Tantalit von Massachussets in Nordamerika, der hauptsächlich Niobsäure enthält, und dem Tantalit vom Ilmengebirge in Sibirien, welcher Niobsäure und nur Spuren von Pelopsäure enthält. SCHUKKHA hat kürzlich die Niobsäure noch im Pyrochlor gefunden und veränderliche Mengen beider Säuren im Eukolit oder Wöhlerit, einem Mineral, welches Zirkonerde und Kieselsäure enthält, im Euxenit, in einer Varietät der Pechblende aus dem Thale von Seftersdalen.

Darstellung. Man leitet einen Strom trocknes Ammoniakgas über Chlornio. Die Reduction des Metalls ist von einer Temperaturerhöhung und Entwicklung von Salzsäuregas begleitet. Sie findet bei einer niedrigeren Temperatur statt, als die des Tantals.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, das mit reinem Wasser durch das Filter geht. Diesem Uebelstande kann durch Zusatz von Weingeist abgeholfen werden. Wird beim Erhitzen an der Luft zu Niobsäure. Salpetersäure und Königswasser wirken nicht darauf ein, aber eine Mischung von Salpeter- und Flusssäure greifen es in der Kälte an. Wenn man annehmen darf, dass die Zusammensetzung der Niobsäure der der Tantalsäure entspricht, so muß ihr Atomgewicht grösser als das der Tantalsäure sein.

Verbindungen des Niobs.

Niob und Sauerstoff.

Niobsäure. NbO³ (?)

Darstellung. Die Säure aus dem bairischen Tantalit wird mit Kohle gemengt in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Hierdurch wird sie in eine gelbe leicht schmelzbare und flüchtige und eine weisse unschmelzbare und wenig flüchtige Chlorverbindung verwandelt. Werden beide Chlorverbindungen in besondere Mengen Wasser gebracht, so verwandeln sie sich in Sauerstoffsäuren und Chlorwasserstoff. Die Salzsäure wird durch Kochen des Gemenges und Waschen des unlöslichen Rückstandes mit Wasser fortgeschafft. Die aus der unschmelzbaren weissen Chlorverbindung erhaltene Säure wird abermals mit Kohle gemengt und in einem Strome von Chlorgas erhitzt und die erhaltene weisse Chlorverbindung wie beim erstenmale von der flüchtigen gelben getrennt, deren Menge bei jeder Wiederholung des Verfahrens abnimmt.

Dennoch gelang es Rosk nicht, eine vollkommen farblose von der gelben freie Chlorverbindung zu erhalten, selbst wenn er dies Verfahren sehr oft wiederholte. Die weiße Chlorverbindung ist aber auch theilweise flüchtig und wenn man sie durch Sublimiren zuerst von dem gelben und dann von dem nichtflüchtigen weissen Theile trennt, und wie oben angegeben mit Wasser behandelt, so erhält man eine Säure, die eine fast vollkommen weisse und flüchtige Chlorverbindung gibt. Dieses ist Chlornio. Der feste Rückstand scheint eine Verbindung der Chlorverbindung mit der Sauerstoffsäure des andern Metalles zu sein; denn wenn man ihn mit Kohle mengt und mit Chlorgas behandelt, so gibt er eine große Menge einer gelben Chlorverbindung und einen geringen Rückstand der weissen Verbindung; wenn dieser Rückstand wieder auf dieselbe Weise behandelt wird, so gibt er ein ähnliches Resultat, bis wenig oder gar kein Rückstand bleibt — Rosk bemerkte ähnliche Erscheinungen, als er die reine Tantalsäure aus dem finnländischen Tantallit mit Kohle und Chlorgas behandelte, und gibt an, daß die Entstehung der weissen Verbindung dabei gänzlich verhindert werden kann, wenn man Feuchtigkeit und Luft vollständig abhält. Dreifach-Chlorscheel gibt unter denselben Umständen ebenfalls einen festen, weissen Rückstand, der beim Erhitzen in rothes Chlorscheel und Scheelsäure zerfällt.

Die aus der gelben Chlorverbindung aus dem Tantallit von Bodenmais erhaltene Säure nennt Rosk Pelopsäure, und das darin enthaltene Metall Pelop. (Siehe das folgende Capitel.)

Eigenschaften. Farblos sowohl im gewässerten, wie im wasserfreien Zustande; die gewässerte Säure verglimmt beim Uebergang in den wasserfreien Zustand. — Wird beim Erhitzen gelb, aber dunkler als die Tantalsäure unter denselben Umständen, und ist nach dem Erkalten wieder farblos. Zeigt nach dem Glühen in Stücken einen starken Glanz, während Tantalsäure ein mattes Pulver bildet. Wird beim Erhitzen in Ammoniakgas schwarz und gibt viel Wasser; wird in Hydrothiongas in Schwefelnio. verwandelt. — Das spec. Gew. der Niobsäure ist beträchtlich geringer, als das der Tantalsäure und denselben merkwürdigen Schwankungen unterworfen, die dieselbe Veranlassung haben: z. B. das spec. Gewicht der amorphen, aus dem Chlormetall durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Säure ist, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt und mit der Weingeistlampe geglüht wurde, (1) = 5,12; (2) = 4,977; nach dem Glühen in heftigem Kohlenfeuer, (1) = 4,5612; (2) = 4,562 bei 20°. Im Porcellanofen wurde die Säure in eine lose zusammenhängende Masse verwandelt, die sich leicht zu sandigem Pulver zerreiben liefs und in diesem Zustande ein spec. Gewicht hatte (1) = 4,6; (2) = 4,602 bei 20°. Das spec. Gewicht einer Niobsäure, die aus dem Chlormetall dargestellt war, ohne der Luft ausgesetzt gewesen zu sein, war = 5,257; nach fünfständigem Glühen im Kohlenfeuer = 4,581 bei 20°; nach dem Glühen im Porcellanofen 4,589 bei 15°. Das spec. Gewicht einer Niobsäure aus dem nordamerikanischen Columbit = 5,259 bei 10°; nach dem Glühen im Porcellanofen hatte das Pulver ein spec. Gewicht von 4,601. Die Niobsäure aus dem sibirischen Samarskit = 5,262 bei 13°, nach dem Glühen im Porcellanofen 4,626 bei 12°. — Das spec. Gewicht der amorphen Niobsäure schwankt zwischen 5,2545 und 5,2620, das der krystallischen zwischen 4,664 und 4,7633. Das mittlere spec. Gewicht der beiden Abänderungen verhält sich wie 1 : 0,875. — Die Niobsäure ist nach dem Glühen in allen Reagentien unlöslich.

Verbindungen. — a. *Mit Wasser.* — *Niobsäurehydrat.* — Die Niobsäure wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren — am vollständigsten durch Schwefelsäure, selbst bei gewöhnlicher Temperatur — als weisser Niederschlag gefällt.

b. Mit Säuren. — Niobsäurehydrat ist in Salzsäure etwas löslich, so dass wenn eine alkalische Lösung von Niobsäure mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure gefällt wird, das Filtrat noch Spuren gelöst enthält. Niobsäure ist in Kleesäure in gewissem Grade löslich, eben so auch wahrscheinlich in Flusssäure. Die geglühte Säure löst sich in geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali oder Ammoniak zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welches im ersteren Falle beim Erkalten krystallisch erstarrt, und im zweiten, wenn das schwefelsaure Salz im Ueberschuss vorhanden ist, einen klaren dicken Syrup bildet.

c. Mit Salzbasen. — Die Niobsäure treibt die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron beim Zusammenschmelzen aus. Die von ihr ausgetriebene Menge Kohlensäure beträgt mehr als das Doppelte der Sauerstoffmenge, die sie selbst enthält. Das dabei entstehende Salz ist leichter schmelzbar, als das entsprechende der Tantsäure. Die Niobsäure ist wie die Tantsäure und Pelopsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien saure Salze bildet, die in Wasser mehr oder weniger unlöslich, in einer Lösung von Kali oder kohlensaurem Kali aber löslich sind. Wenn indessen das Zusammenschmelzen hinreichend lange fortgesetzt wird, so ist das gebildete Salz bei der Niobsäure in reinem Wasser vollständig löslich, nicht aber bei der Tantal- und Pelop-Säure.

Die niobsauren Alkalien lösen sich in Wasser, in einer Lösung von ätzendem oder kohlensaurem Kali, aber nur sehr schwierig in überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Natron; das niobsaure Natron ist in der That darin viel weniger löslich, als selbst das tantsaure Natron. Die Niobsäure wird aus den alkalischen Salzen durch Säuren, besonders durch Schwefelsäure, selbst in der Kälte gefällt; nicht so die Tantsäure, welche erhitzt werden muss. — Kleesäure greift die niobsauren Alkalien nicht an, Essigsäure aber, Salmiak, ein Strom von Kohlensäuregas erzeugen einen Niederschlag, der im letzteren Falle in vielem Wasser löslich ist. Wird niobsaures Natron mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, und mit Galläpfelaufguss behandelt, so entsteht ein tief pomeranzengelber Niederschlag, der oft dem mit Titansäure entstehenden ähnlich ist und durch Alkalien gelöst wird; in Gegenwart nichtflüchtiger organischer Säure wird er nicht hervorgebracht. Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von niobsaurem Natron einen tiefrothen Niederschlag, der demjenigen etwas ähnlich ist, welcher in der Lösung der Niobsäure selbst durch Galläpfellösung gefällt wird; er ist in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure etwas löslich. Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit niobsaurem Natron einen hellgelben Niederschlag. — Wenn eine Lösung von niobsaurem Natron mit Schwefel- oder Salz-Säure versetzt, und ein Stück Zink hineingestellt wird, so erhält man einen schön blauen Niederschlag, der um so schneller entsteht, je mehr Säure die Lösung enthält. Nach einiger Zeit wird die blaue Farbe schmutzig und endlich braun.

Niob und Schwefel.

A. Schwefelniob. — Entsteht, wenn Chlorniob oder niobsaures Natron durch einen Strom Hydrothiongas in der Hitze zersetzt wird. — Krystallisch; schwarz; wird in der Kälte durch Chlor zersetzt.

B. Basisch schwefelsaure Niobsäure. — Wenn man Niobsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali oder Ammoniak zusammengeschmolzen hat, so ist die aus der geschmolzenen Masse wieder erhaltene Niobsäure mit einem Theil Schwefelsäure fest verbunden; um sie davon zu befreien, muss sie zuerst mit reinem, dann mit Ammoniak haltendem Wasser gewaschen werden.

Niob und Chlor.

Chlorniob. — Bildet sich bei einer niedrigeren Temperatur als Chlortantal oder Chlorpelop, obgleich es weniger flüchtig ist als beide; desshalb wird es sowohl für sich als in Verbindungen leichter erhalten. Löst sich bei gelindem Erwärmen vollkommen in Vitriolöl; die Lösung wird beim Kochen nicht trübe, wird sie aber nach dem Verdünnen mit Wasser gekocht, so wird sie milchig und lässt alles Niob als Niobsäure fallen. Mit [kalter L.] Salzsäure behandelt, löst es sich weder auf, noch bildet es eine Gallerte, auch ein Zusatz von Wasser bringt keine Veränderung hervor. Verdünnte [muss heißen: kochende L.] Salzsäure verhält sich ebenso, fügt man dann aber Wasser hinzu, so erhält man eine klare Lösung, die beim Kochen nicht gefällt wird, aber durch Schwefelsäure schon in der Kälte getrübt wird. Durch eine große Menge kochendes Wasser wird es vollständig zersetzt, es entsteht eine milchige Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen Niobsäure gefällt wird. Kalilauge zersetzt es vollständig, ebenso kohlen-saures Kali beim Kochen. Hydrothionsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erhitzen verwandelt sie es leicht in Schwefelniob.

Niob und Kalium.

Niobsaures und kohlen-saures Kali. — Beim Schmelzen von Niobsäure mit kohlen-saurem Kali entsteht ein Doppelsalz von niobsaurem und kohlen-saurem Kali, aus dem man das kohlen-saure Kali abscheiden kann, wenn man die Temperatur niedrig hält und mit dem Erhitzen aufhört, bevor alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Beim Behandeln mit Wasser bleibt nur unlösliches saures niobsaures Kali zurück. Dieses ist in Aetzkali unlöslich.

Niob und Natrium.

Niobsaures Natron. — a. *Einfach.* — Beim Zusammenschmelzen von Niobsäure mit Natron entsteht eine in Wasser, besonders beim Kochen, lösliche Verbindung. Die Lösung wird weder durch anhalten-des Kochen, noch beim Verdunsten zersetzt. Man kann das Salz wasserfrei machen, ohne seine Löslichkeit zu zerstören. Eine concentrirte Lösung von niobsaurem Natron gibt einen krystallischen Niederschlag mit Aetznatron oder kohlen-saurem Natron. Das Salz wird beim Rothglühen durch Hydrothion zersetzt, indem eine schwarze Masse entsteht, die mit Wasser in Hydrothion-Schwefelnatrium und unlösliches Schwefelniob zerfällt.

b. **Saures niobsaures Natron.** — Wie das entsprechende Kalisalz erhalten.

c. Mit *Borax* gibt die Niobsäure eine farblose Perle, die, wenn die Säure in hinreichender Menge vorhanden ist, durch Flattern unklar wird. Wenn die Perle so viel Säure enthält, dass sie durch bloßes Erkalten wieder unklar wird, so nimmt sie in der innern Flamme eine bläulichgraue Farbe an.

d. Niobsäure löst sich in *Phosphorsalz* in großer Menge und bildet in der äußeren Flamme eine klare Perle. In der inneren Flamme wird sie violett und wenn die Perle mit der Säure übersättigt ist, rein blau. In der äußeren Flamme verschwindet die Farbe wieder. Ein Zusatz von Eisenvitriol ändert die Farbe ins Blutrothe. Mit Scheelsäure verunreinigt, wie man sie aus dem Samarskit erhält, ertheilt sie dem Borax wie dem Phosphorsalz eine gelbe Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Niob und Yttrium.

Samarskit. Dieses Mineral, zuerst Uranotantalit oder Columbit und später von HERMANN Yttrilmenit und von ROSK Samarskit benannt, findet sich im Ilmengebirge in Sibirien. Spec. Gewicht = 5,617 (H. ROSK); 5,6142 (WERNAM); 5,398 bis 5,45 Yttrilmenit (HERMANN). Bruch muschlich, von starkem, fast metallischem Glanz. Verknüstert beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen und ist nachher in Salzsäure vollkommen unlöslich. Verändert beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße seine Farbe nicht, an der Luft wird es dabei an der Oberfläche braun (Pogg. 72, 471). Die darin enthaltene Metallsäure besteht aus beinahe reiner Niobsäure, die nur durch geringe Mengen Scheelsäure und Pelopsäure verunreinigt ist, wesshalb man die Niobsäure daraus in reinerem Zustande als aus dem Columbit von Bodenmais und Nordamerika erhält.

PERKZ.							
Columbit.		Samaraskit.				Yttrilmenit.	
		sibirischer.					
		1.		2.			
CaO	0,76	.	.	.	.	2,08	
MgO	3,01	.	.	.	.		2,44
FeO	12,76	.	.	.	.	8,06	8,50
MnO	4,48	+ CaO	{	1,88	MnO	1,00	6,09
YO						19,74	2,00
U ² O ³	0,56	.	.	.	UO	5,64	0,50
CuO	,01	.	.	.	.		
TiO ³	.	.	.	.	.	1,50	
HO	.	.	.	.	.	1,66	
NI ³	78,59	.	.	55,91	.	61,33	+ WO ³ 80,47
100,17		99,61		101,01		100,00	

Der große Bittererdegehalt unterscheidet den sibirischen Columbit von allen übrigen Tantaliten. Der Yttrilmenit (von ROSK mit zum Samarskit gezählt) wurde von HERMANN untersucht, der darin die Säuren eines neuen Metalls zu finden glaubte, welches er *Ilmenium* nannte. ROSK zeigte indessen, dass diese Säure Niobsäure war, die etwas Scheelsäure beigemischt enthält, und dass diese die Verhältnisse hervorrief, durch welche HERMANN veranlasst wurde, darin ein eigenthümliches neues Metall zu vermuthen (Pogg. 73, 455).

NEUNZEHNTES CAPITEL.

P E L O P.

H. Rosw. Pogg. 63, 377 u. s. w.

Geschichte. Ist schon beim Niob mitgetheilt.

Vorkommen. Als Pelopsäure, mehr oder weniger mit Niobsäure vermischt, im bairischen und nordamerikanischen Columbit, besonders in ersterem.

Darstellung. Aehnlich wie beim Niob, durch Leiten von trockenem Ammoniakgas über Chlorpelop. Dies Salz erfordert zur Reduction grössere Hitze als das Chlornio. b.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver, dem metallischen Tantal ähnlich. Diese Aehnlichkeit zwischen Pelop und Tantal erstreckt sich auf alle Verbindungen, so dass sie sehr schwer zu unterscheiden sind, und wenn sie zusammen vorkommen, bis jetzt keine Trennungsmethode bekannt ist.

Das Atomgewicht des Pelops ist noch nicht ermittelt.

Verbindungen.

Pelop und Sauerstoff.

Pelopsäure. PeO^3 (?).

Darstellung. Das bei der Bereitung der Niobsäure aus dem bairischen Tantalit erhaltene flüchtigere Chlormetall wird ähnlich wie bei der Bereitung der Niobsäure mit kaltem Wasser behandelt und die dadurch erhaltene Säure gewaschen, getrocknet und über der Weingeistlampe gegläht.

Eigenschaften. In allen Eigenschaften der Niobsäure sehr ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur farblos, nimmt beim Glühen eine gelbe Farbe an, die zwischen der der Tantalsäure und Niobsäure die Mitte hält; wird beim Erkalten wieder farblos. Wird, wie die Niobsäure, beim Rothglühen in Wasserstoffgas dunkler, doch weniger als jene; beim Glühen an der Luft wird sie wieder weiss. Wird von trockenem Ammoniakgas in der Rothglühhitze ebenfalls geschwärzt, während sich viel Wasser bildet. Beim Glühen in Hydrothiongas wird sie in Schwefelpelop verwandelt. — Ihr specifisches Gewicht ändert sich wie das der Tantal- und Niob-Säure, je nach der Temperatur, auf die sie erhitzt wurde. So war das spec. Gew. der aus dem Chlorpelop dargestellten Pelopsäure nach dem Glühen über der Weingeistlampe (1) = 5,98; (2) = 5,982; nach sechsständigem Glühen in heftigem Kohlenfeuer und Pulvern der halbgeschmolzenen Masse im Achatmörser (1) = 6,361; (2) = 6,370 bei 20°, nach dem Glühen im Porcellanofen und Pulvern, wie vorher — das Pulver zeigte unter dem Mikroskop ein krystallisches Aussehen — bei (1) und (2) 5,793 bei 22°. Als sie hierauf mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen — sie war darin unter diesen Umständen sehr schwer löslich — und zuerst mit heissem und darauf mit Ammoniak-haltendem Wasser gewaschen wurde, bis das Filtrat Barytsalze nicht mehr trübte, erschien sie sehr voluminös und hatte nach dem Glühen im Kohlenfeuer ein spec. Gewicht (1) = 6,140; (2) 6,146; und endlich

nachdem sie wieder im Porcellanofen geglüht war, wobei sie zusammenbackte und dieselben Eigenschaften wie vorher zeigte, wurde das spec. Gew. = 5,830. Aus dem Chlorpelop dargestellte Säure, die nicht der Luft ausgesetzt gewesen war, und unter dem Mikroskop amorph erschien, hatte bei 15° ein spec. Gewicht = 6,236, nach einstündigem Erhitzen im Kohlenfeuer stieg dasselbe auf 6,416, und nachdem das Erhitzen noch 3 Stunden fortgesetzt war, auf 6,725, wobei die Säure immer noch amorph blieb. — Als man Pelopsäure, die aus dem Chlorpelop dargestellt und 2 Monate lang der Luft ausgesetzt war, erhitzte, verknisterte sie stark und zeigte eine Feuererscheinung — sie erschien nun unter dem Mikroskop krystallisch und hatte ein spec. Gewicht = 6,239, also beinahe dasselbe, wie die amorphe Säure. Die Pelopsäure, die durch Zersetzung ihrer Verbindung mit Chlorpelop erhalten war und sich in der zur Bereitung des Chlorpelops benutzten Röhre vorfand, zeigte das niedrigste spec. Gewicht, das bisher an ihr beobachtet ist, nämlich 5,495 bei 15° und nach einstündigem Glühen im Kohlenfeuer = 6,566; unter dem Mikroskop erschien sie aus nadelförmigen Krystallen bestehend. Die Pelopsäure aus dem nordamerikanischen Columbit, aus dem Chlormetall erhalten, hatte ein spec. Gewicht = 6,098 und nach dem Glühen im Porcellanofen — wobei sie zusammenbackte und unter dem Mikroskop als aus großen Krystallen bestehend erschien — stieg dasselbe auf 6,17. — Aus diesem Verhalten schließt Rose, dass die Pelopsäure in 3 verschiedenen Zuständen bestehen kann: 1. amorph; 2. krystallisch vor dem Glühen; 3. krystallisch nach dem Glühen im Porcellanofen. Das spec. Gew. der Abarten (1) u. (2) schwankt je nach der Bereitung, das von 3. ist constant. — Im Allgemeinen liegt das spec. Gewicht der Pelopsäure zwischen 5,495 und 6,725, und steht also in der Mitte zwischen dem der Tantalsäure und der Niobsäure. — Die Pelopsäure ist nach dem Glühen unlöslich in allen Reagentien, ausser wenn sie vorher wieder mit zweifach-schwefelsaurem Kali (oder kohlen-saurem Alkali?) geschmolzen ist.

Von den 3 Säuren ist die Niobsäure die stärkste und am leichtesten zu reduciren, die Tantalsäure die schwächste und am wenigsten leicht zu Metall zu reduciren, und die Pelopsäure steht zwischen beiden in der Mitte.

Verbindungen. — a. *Mit Wasser.* Pelopsäurehydrat. — Wird dargestellt wie das Hydrat der Tantal- und Niob-Säure. Durch Schwefelsäure wird es weniger vollständig ausgeschieden, als das der Niob-säure. — Weiss, amorph.

b. *Mit Säuren.* — Das Hydrat der Pelopsäure wird von Salzsäure leichter gelöst, als das der Niobsäure. Die Lösung opalisirt und wird beim Kochen mit Schwefelsäure vollständig gefällt. Die Pelopsäure löst sich in geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali; die Masse erscheint nicht krystallisch beim Erkalten, wie es bei der Niobsäure der Fall ist.

c. *Mit Salzbasen.* Die Pelopsäure treibt beim Schmelzen mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, wie die Niob- und Tantal-Säure, mehr Kohlensäure aus, als ihrem Sauerstoffgehalt entspricht. Sie bildet ferner, wie diese, saure Salze beim Zusammenschmelzen mit kohlen-sauren Alkalien, aber das dabei entstehende saure Salz beträgt weniger, als das beim Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit kohlen-sauren Alkalien entstehende. Diese sauren Salze sind unlöslich in Wasser, aber in Kalilauge oder kohlen-saurem Kali löslich.

Die pelopsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber aus einer gesättigten Lösung durch Natron oder kohlen-saures Natron gefällt. Sie werden durch dieselben Reagentien gefällt, wie die niobsauren Alkalien (II, 452). Mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, geben sie mit Galläpfelaufguss einen pomeranzengelben, mit Einfach-Cyan-eisenkalium einen braunrothen Niederschlag. Beim Vermischen mit einem großen

Ueberschuss von Salzsäure werden sie anfangs gefällt, später löst sich der Niederschlag wieder auf, und man erhält eine opalisirende Flüssigkeit, die im Gegensatz zur Tantalsäure durch Schwefelsäure beim Kochen gefällt wird. Eine neutrale Lösung von pelopsaurem Natron trübt sich nicht an der Luft. Durch dieses Verhalten lässt sich Pelopsäure von Niobsäure unterscheiden. Wird in eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung eines pelopsauren Alkali's ein Stück Zink gestellt, so nimmt die ausgeschiedene Säure keine blaue Farbe an, sondern wird nur etwas weniger weifs oder hellgrau; fügt man aber Schwefelsäure hinzu, so bekommt sie eine rein blaue Farbe, die nach einiger Zeit schmutzig wird, sich aber nicht in braun verwandelt. Eine schön blaue Farbe erhält man, wenn man Chlorpelop mit Salzsäure, mit Wasser verdünnt, behandelt, und Zink hinzufügt.

Pelop und Schwefel.

A. *Schwefelpelop.* — Wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie Schwefelniob, die Zersetzung tritt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Schwarz. Wird durch Chlor in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze aber davon zersetzt.

B. *Basisch schwefelsaure Pelopsäure.* — Entsteht unter denselben Verhältnissen, wie die entsprechende Niobverbindung. Wird ebenfalls durch fortgesetztes Waschen, besonders mit Ammoniak-haltendem Wasser zersetzt.

Pelop und Chlor.

Chlorpelop. — Entsteht bei niedrigerer Temperatur als Chlortantal. — Es hat eine grofse Neigung, sich mit Pelopsäure zu verbinden, und man muss deshalb bei seiner Bereitung aus Pelopsäure, Kohle und Chlor (II, 450) vor die Mischung eine Schicht reiner Kohle legen, um die Entstehung dieser Verbindung zu verhindern. Verflüchtigt sich bei 125° und schmilzt bei 212° und fängt daher schon vor dem Schmelzen an sich zu verflüchtigen. Die reine Verbindung bildet eine klare gelbe Flüssigkeit, die langsamer als geschmolzenes Chlortantal erstarrt. Löst sich in Vitriolöl zu einer Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften mit der aus dem Chlortantal erhaltenen übereinstimmt, nur dass die daraus beim Kochen entstehende Gallerte weniger steif ist. Es löst sich ebenfalls in Salzsäure in der Kälte; wenn man es aber mit kochender Salzsäure behandelt, und die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so erhält man eine klare Lösung, die nicht beim Kochen oder durch Schwefelsäure in der Kälte gefällt wird. Wird durch kochendes Wasser zersetzt, aber die dabei entstehende Säure ist nicht flockig und lässt sich sehr schwer auf einem Filter sammeln. Ist viel leichter in ätzendem oder kohlen-saurem Kali löslich, als Chlortantal. Wird durch Hydrothionsäure in der Kälte geschwärzt und zersetzt.

Pelop und Kalium.

Saures pelopsaures Kali. — Nach dem Schmelzen von Pelopsäure mit kohlen-saurem Kali bleibt bei dem Behandeln mit Wasser ein unlösliches saures Salz zurück, jedoch in viel geringerer Menge, als bei der Tantalsäure. In Aetzkali ist es löslich.

Pelop und Natrium.

Pelopsaures Natron. — a. *Einfach.* — Schmelzt man Niobsäure mit kohlensaurem Natron zusammen, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, so enthält die Lösung keine Spur Pelopsäure, wie es bei den beiden andern Säuren der Fall ist; wenn man aber die Flüssigkeit abgießt und durch eine große Menge frisches Wasser ersetzt, so erhält man eine opalisirende Lösung, die weniger trüb ist, als die von tantalsaurem Natron. — Das pelopsaure Natron ist weniger beständig, als das entsprechende Salz der Niobsäure; denn beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht ein weißer Niederschlag, jedoch in geringerer Menge, als beim tantalsauren Natron. Wird eine kalte Lösung dieses Salzes mit Aetznatron behandelt und das Gemenge über Vitriolöl verdunsten gelassen, so erhält man eine Masse, die sich in kochendem Wasser nicht wieder vollständig auflöst. Diese Eigenthümlichkeit tritt aber nicht so bestimmt hervor, als beim tantalsauren Natron. Eine gesättigte Lösung des pelopsauren Natrons wird durch Aetznatron oder kohlensaures Natron gefällt, und wenn das Vermischen langsam und sorgfältig geschieht, so kann man das Salz in krystallischem Zustande erhalten, obgleich die Krystalle auch weniger deutlich sind, als bei der entsprechenden Niobverbindung. — Wird durch Hydrothionsäure auf ähnliche Weise, wie das niobsaure Natron, zersetzt.

b. *Saures pelopsaures Natron* erhält man auf ähnliche Weise, wie das saure Kalisalz, und ferner beim Kochen einer Lösung des einfach-pelopsauren Natrons. — Wird durch Hydrothionsäure bei Rothglühhitze zersetzt, indem die Masse durch das entstandene Schwefelpelop schwarz wird; nach dem Erkalten ist die zersetzte Masse tief braun.

c. Gegen *Borax* verhält sich die Pelopsäure genau wie die Tantalsäure.

d. Von *Phosphorsalz* wird die Pelopsäure in großer Menge aufgelöst; in der äußern Flamme entsteht eine klare farblose Perle, die in der innern Flamme klar bleibt, aber braun wird mit einem schwachen Stich ins Violette; in der äußern Flamme verschwindet diese Farbe nach einiger Zeit wieder. Ein Zusatz von Eisenvitriol färbt die braune Perle blutroth.

Ein Gemenge von Niob- und Pelop-Säure, wie man es z. B. aus dem Tantalit von Bodenmais erhält, färbt die Phosphorsalzperle in der innern Flamme gewöhnlich braun. W.]

S C H E E L.

SCHRELE. *Opusc.* 2, 119.

DE LUYART (Gebrüder). *Chemische Zergliederung des Wolframs u. s. w.*
übersetzt von GREN, Halle, 1786.

KLAPROTH. *Dessen Beiträge* 3, 44.

VAUQUELIN u. HECHT. *Journ. des mines* 19, 3.

RICHTER. *Ueber die neuern Gegenstände der Chemie* 1, 45; 10, 148.

BUCHOLZ. *Schw.* 3, 1.

BERZELIUS. *Schw.* 16, 476. — Ferner *Ann. Chim. Phys.* 17, 13. — Ferner *Pogg.*
4, 147; 8, 267.

WÖHLER. *Pogg.* 2, 345. *Ann. Pharm.* 78, 190.

MALAGUTI. *Ann. Chim. Phys.* 60, 271; auch *J. pr. Chem.* 8, 179.

ANTHON. *J. pr. Chem.* 8, 399; 9, 6, 8 u. 337.

MARGUERITTE. *J. Pharm.* (3) 7, 222.

V. BORCH. *J. pr. Chem.* 54, 254.

Synonyme. Tungsteinmetall, Wolframmetall, Wolfram, Tungstène, Scheelium, Wolframium.

Geschichte. SCHRELE entdeckte 1781 die Scheelsäure; die Brüder DE LUYART stellten daraus zuerst das Metall dar. BERZELIUS erforschte vorzüglich seine Verbindungen.

Vorkommen. Als Scheelsäure und in scheelsauren Salzen, wie im Tungstein, scheelsauren Bleioxyd und Wolfram (falls dieser nicht Scheelsuboxydul enthält), und in kleiner Menge im Ytterotantalit.

Darstellung. 1. Scheelsäure, mit Kohlenpulver gemengt, wird im verschlossenen Tiegel dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt, DE LUYART; oder scheelsaures Ammoniak wird im Kohlentiegel heftig geglüht. BUCHOLZ. Die Darstellung des Metalls in größern Körnern gelingt selten. — 2. Man leitet über glühende Scheelsäure, welche Kali enthält, Wasserstoffgas, so lange dieses Sauerstoff entzieht, und kocht das reducirte Metall mit Kalilauge aus, welche das beigemengte scheelsaure Kali aufnimmt. WÖHLER. — 3. Eben so lässt sich reine Scheelsäure in stärkerer Glühhitze durch Wasserstoffgas reduciren. BERZELIUS. — [Vergl. SCHNEIDER (*J. pr. Chem.* 50, 152) und WÖHLER (*Ann. Pharm.* 77, 262) L.] — 4. Auch auf der Kohle, unter kohlensaurem Natron, lässt sich die Scheelsäure durch die innere Löthrohrflamme leicht reduciren. BERZELIUS. — 5. CHILDREN reducirte die Scheelsäure im Kreise seiner Voltaschen Säule. — 6. CLARKE erhielt aus der Scheelsäure vor dem Knallgasgebläse ein kupferfarbiges (?) Metall.

Eigenschaften. Das nach (1) dargestellte ist stahlgrau, ziemlich stark glänzend; von 17,22 ALLEN u. AIKEN, 17,4 BUCHOLZ, 17,6 DE LUYART spec. Gewicht; sehr hart, kaum von der Feile angreifbar; spröde; kaum im Essenfeuer [467] schmelzbar, schwieriger, als Mangan; nicht magnetisch. — Das nach (2) erhaltene ist ein zinnweißes, schweres Pulver; das nach (3 u. 4) ein stahlgraues, schweres Metallpulver; und das nach (5) dargestellte ist grauweiß, glänzend und sehr spröde.

[Scheelmetall schmolz in der mittelst einer Batterie von 600 Bunsen'schen Paaren erzeugten Hitze in Stickgas zu einer Masse, deren Bruch dem des Stahles ähnlich war und glatte Flächen von Rubin ritzte. Auf darüber befindlichem Porcellan fand sich ein schwacher bräunlicher Beschlag. DESPRETZ (*Compt. rend.* 29, 549). L.]

Verbindungen des Scheels.

Scheel und Sauerstoff.

A. Scheelsuboxyd. Braunes Scheeloxyd. WO^2 .

Darstellung. 1. Man leitet über, in einer Glasröhre schwach glühende, kalifreie Scheelsäure Wasserstoffgas. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt Scheelsäure mit wenig, feingepulverter Kohle in einem bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen. BUCHOLZ, WÖHLER. — 3. Man lässt verdünnte Salzsäure auf ein Gemenge von Scheelsäure und Zink wirken, und erneut Zink und Salzsäure, bis alle Scheelsäure in kupferrothe Blättchen verwandelt ist, wäscht dieselben bei abgehaltener Luft mit Wasser aus, und bewahrt sie unter Wasser auf. WÖHLER. — 4. Man zersetzt Zweifach-Chlorscheel durch Wasser. WÖHLER.

Eigenschaften. Nach (1 u. 2) erhalten, braunes Pulver, einen dunkelkupferrothen Strich gebend; nach (3) dargestellt, erscheint es in kupferrothen, metallglänzenden Blättchen; nach (4) ist es violettbraun, Spec. Gew. 12,1109 KARSTEN.

Berechnung nach BERZELIUS.

W	96	85,7
20	16	14,3
WO^2	112	100,0

Zersetzungen. Durch stärkeres Glühen mit Wasserstoffgas (bei Gegenwart von etwas Kali schon in geringerer Hitze) in Metall und Wasser; durch Glühen mit trockenem kohlen sauren Natron bei abgehaltener Luft in Metall und in scheelsaures Natron. WÖHLER.

B. Scheelsuboxyd. Blaues Scheeloxyd.

Bildet sich bei Einwirkung verschiedener desoxydirender Stoffe auf Scheelsäure. — 1. Man glüht scheelsaures [468] Ammoniak im verschlossenen Tiegel. Hier bleibt nach MALAGUTI dem Scheelsuboxyd eine veränderliche Menge von Scheelsäure beigemengt. — 2. Man leitet über Scheelsäure die in einem Glasrohr über der Weingeistlampe erhitzt wird, so lange Wasserstoffgas, als sich Wasser bildet. Die Scheelsäure verliert hierbei 3,054 Proc. Sauerstoff. MALAGUTI. Nach MALAGUTI entsteht bei dieser durch die Weingeistlampe hervorgebrachten schwachen Hitze niemals braunes Oxyd, so lange man auch Wasserstoffgas darüber leitet; diese Angabe steht mit der von BERZELIUS in Widerspruch. — 3. Kohlenoxydgas reducirt die Scheelsäure in der Glühhitze zu blauem Oxyd. GÖBEL, Gm.

Schwärzlich indigblau, undurchsichtig.

Berechnung nach MALAGUTI.

2 W	192	82,76
5 O	40	17,24
$W^2O^5 = WO^2, WO^3$	232	100,00

C. *Scheelsäure*. $\text{W} \text{O}^3$.

Wolframsäure, Acide tungstique. — Findet sich natürlich.

Bildung. 1. Das Scheel oxydirt sich an der Luft nicht bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen verbrennt es in der Glühhitze, und zwar, wenn es pulverig ist, wie Zunder, Scheelsäure erzeugend. Hierbei nehmen 100 Th. Metall 24 Th. Sauerstoff auf. DE LUYART. Salpetersäure und Salpetersalzsäure oxydiren das Scheel zu Scheelsäure. Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht ein. DE LUYART. — 2. Das nach 1 bis 3 bereitete Scheelsuboxyd hält sich an der Luft in der Kälte unverändert, verbrennt aber beim Erhitzen, gleich Zunder, zu Scheelsäure, BERZELIUS, WÖHLER; das nach 4 bereitete oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft schnell, zuerst zu blauem Suboxyd, dann zu gelber Scheelsäure, WÖHLER; auch löst sich das Scheelsuboxyd in kochendem concentrirten Kali unter Wasserstoffgasentwicklung zu scheelsaurem Kali auf, BERZELIUS. — 3. Das Scheelsuboxyd ist in der Kälte luftbeständig, nimmt aber beim Glühen allmählig Sauerstoff auf (nach MALAGUTI 3,15 Proc.), wodurch sich seine blaue Farbe erst in Grün, dann in die gelbe Farbe der Scheelsäure verwandelt; in wässrigen Alkalien löst es sich, nachdem es sich zuvor unter Wasserzersetzung zu Scheelsäure oxydirt hat, sehr langsam auf. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man digerirt zartes Wolframpulver längere Zeit mit ziemlich starker Salzsäure unter öfterm Schütteln und öfterer Erneuerung derselben, und zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um den Rest des noch mit der Scheelsäure verbundenen Eisenoxyduls in Oxyd zu verwandeln und zu lösen, bis die Säure die Oxyde des Eisens und Mangans ausgezogen und das braune Pulver größtentheils [469] in ein gelbes verwandelt hat, und schüttelt den wohl ausgewaschenen, ungelöst bleibenden Theil (aus Scheelsäure, unzersetztem Wolfram und Quarz bestehend) mit wässrigem Ammoniak, welches die bloßgelegte Scheelsäure auflöst. Die beim Verdampfen der filtrirten Auflösung erhaltenen Krystalle scheelsauren Ammoniaks werden durch Glühen an der Luft in Scheelsäure verwandelt. — 2. RICHTER schmelzt 1 Th. Wolframpulver mit 4 Salpeter (BUCHOLZ mit 2 kohlen-saurem Kali), löst die Masse in Wasser auf, schlägt aus dem Filtrate, welches scheelsaures Kali hält, durch Zusatz von salzsaurem Kalk scheelsauren Kalk nieder, und zersetzt diesen nach dem Auswaschen durch Salpetersäure, welche die Scheelsäure als ein, durch Waschen von salpetersaurem Kalk zu befreiendes Pulver ausscheidet. — Man muss den mit wenig Wasser angerührten scheelsauren Kalk in sehr überschüssige, kochende, mäßig verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure tragen (auf 1 Th. Vitriolöl 3 Wasser), $\frac{1}{4}$ Stunde lang kochen und die Scheelsäure auswaschen, bis die Flüssigkeit anfängt trübe durchzulaufen. — Oder man kann die Lösung des scheelsauren Kali's kochend mit Salzsäure übersättigen, $\frac{1}{4}$ Stunde damit kochen, die gefällte Scheelsäure waschen, trocknen, in Ammoniak lösen und aus dem Filtrate durch Abdampfen Krystalle von scheelsaurem Ammoniak darstellen. ANTHON. — Eben so schmelzt L. MAYER (*Zeitschr. Phys. v. W.* 5, 221) 1 Th. Wolframpulver mit 1 Th. Salpeter und 2 Th. kohlen-saurem Kali bis zum beinahe ruhigen Fluss, löst die ausgegossene und gepulverte Masse in möglichst wenig Wasser, decanthirt die Flüssigkeit vom Eisenoxyd, schüttelt sie mit $\frac{1}{8}$ (der Flüssigkeit) 95procentigen Weingeist,

wodurch Eisenoxyd und Manganoxyd (welches als Mangansäure gelöst war) gefällt wird, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, fällt die Scheelsäure durch überschüssige Salzsäure, kocht das milchweißse Gemisch rasch über freiem Feuer, bis es gelb geworden ist, sammelt die Scheelsäure auf dem Filter, wäscht und trocknet. Bei zu langsam einwirkender Hitze bleibt das Gemisch weiß, und man muss dann das gefällte weißse Pulver auf dem Filter sammeln, nochmals in Kali lösen, und nach der Uebersättigung mit Salzsäure rasch der Siedhitze aussetzen. МАУКА. Bloß wenn man kleine Mengen auf diese Weise behandelt, wird die Scheelsäure gelb; grössere bleiben weiß. WITTSTKIN. — Man muß das Gemenge von Wolfram, Salpeter und kohlensaurem Kali im Platin- oder irdenen Tigel gegen 8 Stunden lang glühen, bis die dunkelgrüne Masse ruhig und dick fließt, und bis eine Probe sich im Wasser mit dunkelgrüner Farbe in Wasser vertheilt, und das Unlösliche unter dem Glasstab nicht mehr kritzelt. Bei zu kurzem Schmelzen tritt nicht alle Scheelsäure ans Kali, und ein Theil geht verloren. Man gießt die geschmolzene Masse aus, kocht sie mit der 8fachen Menge Wasser, dem, um das Mangan zu fällen, etwas Weingeist beigelegt ist, fällt das Filtrat durch Chlorcalcium, dessen Menge der des angewandten Wolframs gleich kommt, fügt dann so viel Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit stark sauer wird, um den mit gefälltem kohlensauren Kalk wieder zu lösen, wäscht den gefällten scheelsauren Kalk durch Decanthiren und Subsidiren, und kocht ihn mit stark überschüssiger Salzsäure $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, bis sich das Gemisch nicht mehr dunkler gelb färbt, bringt die Scheelsäure aufs Filter, wäscht und trocknet. [470] War der scheelsaure Kalk durch Waschen nicht völlig vom Kali befreit, so wird die durch Salzsäure abgeschiedene Scheelsäure nicht gelb. WITTSTKIN (*Repert.* 73, 82). — [Da dem Wolfram Quarz beigemengt zu sein pflegt, so kann die nach Weise 2 dargestellte Scheelsäure Kieselerde halten, wenn man nicht erstere durch Ammoniak auszieht, filtrirt und glüht.] — 3. BERZELIUS schmelzt 1 Th. Wolfram mit 2 kohlensaurem Kali, löst in Wasser auf, filtrirt, fällt durch Salpetersäure, digerirt den aus Scheelsäure, Salpetersäure, Kali und Kieselerde bestehenden Niederschlag mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, welches die Scheelsäure löst, filtrirt, schlägt durch Salpetersäure Schwefelscheel nieder, wäscht dieses, weil es in reinem Wasser löslich ist, mit solchem aus, welches etwas Salpetersäure enthält, trocknet es und verwandelt es durch gelindes Rösten in Scheelsäure. — 4. WÖHLER kocht den, mit 2 Th. kohlensaurem Kali geschmolzenen, Wolfram mit Wasser, und versetzt das noch heisse Filtrat mit Salmiak, worauf beim Erkalten scheelsaures Ammoniak krystallisirt, welches man mit Salmiak-haltendem Wasser auswäscht (In welchem es sich weniger löst, als in reinem), und dann glüht; nur enthält die so erhaltene Scheelsäure etwas Kali. — 5. Daher ist es nach WÖHLER besser, das alkalische Filtrat mit dem Salmiak abzudampfen, im hessischen Tiegel bis zur Verjagung des Salmiaks zu erhitzen, und das braune Suboxydul nach der Weise 3 (II, 460) darzustellen, welches sich durch Glühen an der Luft leicht in Scheelsäure verwandeln lässt. — 6. Auch kann man nach WÖHLER 1 Th. Wolframpulver mit 2 Chlorcalcium im hessischen Tiegel 1 Stunde lang schmelzen, die ausgegossene und nach dem Erstarren gepulverte Masse mit Wasser auskochen, welches salzsauren Kalk, salzsaures Eisen und salzsaures Mangan aufnimmt, den ungelöst bleibenden scheelsauren Kalk mit concentrirter Salzsäure kochen, welche den Kalk entzieht, und die rückständige Scheelsäure nach dem Auswaschen in Ammoniak lösen, filtriren, abdampfen und glühen. — 7. Aus dem Tungstein kann man durch Salpetersäure unmittelbar die Scheelsäure ausscheiden.

Eigenschaften. Aus einem scheelsauren Salze durch Kochen mit Säuren abgeschieden; Citrongelbes zartes Pulver. Nach dem Glühen des scheelsauren Ammoniaks: Schwefelgelb, noch die Krystallgestalt des Ammoniaksalzes zeigend. Spec. Gew. 5,274 HERAPATH, 6,12 DE LUYART, 7,1396 KARSTEN. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler gelb. Geschmacklos; röthet, wenigstens im geglühten Zustande, nicht Lackmus. Geht, mit Wasser fein zerrieben, zum Theil durchs Filter, eine weißse Milch bildend. — Die Reaction mit Flüss. s. (II, 478 u. 479).

[471]

BERZELIUS.

			später.	früher.	BUCHOLZ.	DE LUYART.	AIKEN.
W	96	80	79,768	80,09	80	80,64	86,2
3 O	24	20	20,232	19,91	20	19,36	13,8
WO ³	120	100	100,000	100,00	100	100,00	100,0

(WO³ = 1183 + 3 . 100 = 1483. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Einwirkung des Sonnenlichts färbt sich die Scheelsäure grün. DE LUYART. Wahrscheinlich wirken in der Luft verbreitete organische Dünste und Staub desoxydierend, wodurch sich der Scheelsäure wenig blaues Suboxyd beimengt; doch ist der Sauerstoffverlust so gering, dass er nicht bestimmt werden kann. — Durch heftiges Glühen im irdnen Tiegel zu blauem Scheelsuboxyd, welches beim Glühen an der Luft unter Aufnehmen von 2 Proc. Sauerstoff wieder zu gelber Scheelsäure wird. DE LUYART. [Ohne Zweifel durch das Kohlenoxydgas des Ofens, so wie man auch beim Rothglühen der Scheelsäure in einem Strom von Kohlenoxydgas Suboxyd erhält.] — Durch Glühen mit Schwefel zu blauem Scheelsuboxyd. DE LUYART. Durch Kohle wird sie in schwacher Glühhitze zu Suboxydul, wie dies schon BUCHOLZ erhielt, in stärkerer zu Metall; durch Wasserstoffgas in der Rothglühhitze zuerst zu dunkelblauem Suboxyd, dann zu Suboxydul und bei stärkerer Hitze zu Metall, BERZELIUS; [durch Erhitzen von Ammoniakgas in eine Verbindung von Stickstoffscheel mit Scheelamid und Scheeloxyd, WÖHLER L.]; durch Kalium und Natrium bei geringer Erhitzung, unter lebhafter Lichtentwicklung, wahrscheinlich zu Metall, GAY-LUSSAC u. THENARD; durch Glühen mit Zinnober zu Schwefelmetall. BERZELIUS. In Berührung mit Zink und Salzsäure färbt sie sich erst blau, dann schwarz, dann violett, und ist endlich in kupferrothes Suboxydul verwandelt. WÖHLER. Salzsaures Zinnoxidul, kochender Essig und andere organische Materien verwandeln die Scheelsäure in blaues Suboxyd. Wässrige schweflige Säure wirkt nicht ein. BERTHIER.

Verbindungen. a. Mit Wasser? s. (II, 465, 4).

b. Mit Säuren. Nur in concentrirter Salzsäure und in Flusssäure zeigt sich die Scheelsäure ein wenig löslich.

c. Mit Salzbasen zu *scheelsauren Salzen*, *Tungstates*. Die scheelsauren Alkalien und Erden sind farblos; die scheelsauren Salze zeigen ein sehr beträchtliches spec. Gewicht; sie sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist. Nur das scheelsaure Ammoniak, Kali, Natron, Lithon und die scheelsaure Bittererde sind in Wasser löslich; keines löst sich in Weingeist. Die in Wasser löslichen Salze schmecken bitter, metallisch und erregen eine unangenehme Empfindung im Schlunde. — Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure zersetzen die scheelsauren Salze. Aus den unlöslichen scheiden sie theils reine Scheelsäure als ein gelbes

Pulver ab, theils eine welfse Verbindung der Scheelsäure von noch nicht mit Sicherheit ausgemittelter Zusammensetzung. s. u. Dass das Ausgeschiedene Scheelsäure sel., erkennt man an folgendem: Es verwandelt sich, mit Salzsäure und mit Zink oder Eisen in Berührung [472] gebracht, zuerst in Suboxyd, dann in Suboxydul, welche nach Entfernung der Metalle an der Luft wieder zu gelber Säure werden; es zeigt besondere Färbungen des Boraxes und Phosphorsalzes vor dem Löthrohr (II, 478). Auch die unzersetzten scheelsauren Salze zeigen zum Theil diese Färbungen mit den Flüssen; doch wirken manche Basen störend. BERZELIUS. — Die Lösung des scheelsauren Ammoniaks, Kali's und Natrons gibt in der Kälte mit Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Essig- und Phosphor-Säure einen weiffen Niederschlag, welcher den grössten Theil der Scheelsäure enthält (doch bleibt ein wenig gelöst), und welcher sich im Ueberschuss dieser Säuren nicht wieder löst, die Phosphorsäure ausgenommen. Klee-, Wein- und Citron-Säure fällen die genannten scheelsauren Alkalien nicht. Der durch Salz- oder Salpeter-Säure erzeugte Niederschlag färbt sich nach einiger Zeit gelblich, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit; der durch Schwefelsäure bleibt länger weiff, und wird beim Erhitzen minder gelb. Die mit Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Klee- oder Essig-Säure übersättigte Lösung der scheelsauren Alkalien gibt beim Hineinbringen von Zink eine schön blaue Farbe durch Bildung von Scheelsuboxyd; nicht die mit Salpeter-, Wein- oder Citron-Säure übersättigte. H. ROSK. — Die Lösung der genannten scheelsauren Alkalien gibt mit Kalkwasser, mit Baryt-, Kalk-, Zinkoxyd-, Bleioxyd-, Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salzen welfse Niederschläge von scheelsaurem Baryt u. s. w. — Nach dem Zusatz von Zweifach-Hydrothion-Ammoniak gibt die Lösung mit Salzsäure einen gelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelscheel.

[MARGURITTE (*J. Pharm.* (3) 7, 222) beschreibt eine eigenthümliche Reihe von scheelsauren Alkalien mit überschüssiger Säure (2 bis 6 At. Säure auf 1 At. Base), welche auf folgende Weise erhalten werden: Wenn man Scheelsäurehydrat einige Zeit mit helfser mäffig starker Lösung eines scheelsauren Alkali's in Berührung lässt, so löst sich eine beträchtliche Menge der Säure auf; beim Erkalten lässt die gesättigte Lösung davon wieder einen Theil fallen. Wenn man nun filtrirt, so scheidet sich von neuem Scheelsäure aus, zuletzt krystallisirt ein Salz, dessen Gestalt je nach seiner Zusammensetzung verschieden ist, und ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Diese Salze werden durch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure nicht in der Kälte, sondern nur beim Kochen zersetzt. Diejenigen, welche 2 At. Wasser enthalten, sind in Wasser weniger löslich, als diejenigen, in denen das Säureverhältniss gröfser ist. Versetzt man ihre Lösungen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so entsteht ein Niederschlag, der aus alkalihaltigem Scheelsäurehydrat besteht und in der Kälte in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, aber sogleich verschwindet, wenn man die Lösung von einfach-scheelsaurem Alkali hinzufügt. Diese Salze haben einen sehr bittern Geschmack und reagiren stark sauer; beim Erhitzen verlieren sie Wasser, werden gelb und unlöslich. Dies geschieht erst über 220°. W.]

Natur der in der Lösung des scheelsauren Ammoniaks, Kali's oder Lithons durch Säuren erzeugten Niederschläge.

Alle diese Niederschläge kommen darin mit einander überein, dass sie süfs und bitter schmecken, Lackmus röthen, sich in Wasser lösen, besonders in warmem, fast gar nicht in solchem, welches etwas von der fällenden Säure enthält, daher sie nach BERZELIUS aus der Lösung in Wasser durch Säure wieder gefällt werden, und dass sie beim Kochen mit überschüssiger Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure gelb werden.

Hierüber sind folgende 4 Meinungen aufgestellt worden:

1. SCHEELK hielt den Niederschlag mit Unrecht für reine Tungstelsäure.
2. Nach den Gebrüdern DE LUYART ist er eine Verbindung von Scheelsäure mit einer kleinen Menge desjenigen Alkali's, mit welchem sie vor der Fällung

verbunden gewesen war und mit einer kleinen Menge derjenigen Säure, welche zur Fällung angewendet wurde. Hiernach wäre er wohl eine Verbindung von Scheelsäure mit schwefel-, salz-, salpeter- oder essig-saurem Alkali. Sie untersuchten folgende Niederschläge genauer:

a. *Scheelsaures Ammoniak, durch Salpetersäure gefällt*, und ausgewaschen. — Weisses Pulver, schmeckt erst süß, dann scharf bitter, röthet Lackmus. — Löst, in verschlossenen Gefässen geglüht, einen blauen Rückstand, in offenen gelbe Scheelsäure. Entwickelt mit Kali Ammoniak. Färbt sich mit Schwefelsäure blau. Löst sich ein wenig in Wasser; die Lösung wird beim Kochen milchig und blau, und setzt blaues Pulver ab. Die Lösung gibt mit Kalkwasser unter Entwicklung des Ammoniakgeruchs einen Niederschlag von scheelsaurem Kalk, und das Filtrat, durch kohlen-saures Gas vom überschüssigen Kalk befreit, gekocht und filtrirt, lässt beim Abdampfen salpetersauren Kalk.

[473] b. *Scheelsaures Kali, durch Salpetersäure gefällt*. — Der Niederschlag schmeckt süßlich und bitter, und erregt eine unangenehme Empfindung im Halse. — Entwickelt beim Erhitzen Salpetersäure; der Rückstand ist in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weiss, unlöslich, geschmacklos und schmilzt vor dem Löthrohr. — Der Niederschlag färbt sich mit Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, welche Kali entziehen, gelb; destillirt man ihn mit Schwefelsäure, so entwickelt er Salpetersäure. — Die Lösung dieses Niederschlags in Wasser wird durch eine geringere Menge der genannten Säuren auch beim Kochen nicht gefällt, doch nimmt ihr süßer Geschmack ab und ihr bitterer zu; grössere Mengen von Säure dagegen fällen aus der Lösung beim Kochen gelbe Scheelsäure. — Die Lösung, wie bei a durch Kalkwasser zersetzt, liefert, nach dem Abfiltriren vom scheelsauren, dann vom kohlen-sauren Kalk, beim Abdampfen ein Gemisch von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Kalk.

c. *Scheelsäure mit Essigsäure und Kali*. — a. Kocht man wässriges scheelsaures Kali mit Essigsäure und lässt erkalten, so schießen federartige Krystalle an. Diese schmecken süßlich, dann bitter und röthen Lackmus. — Sie werden beim Glühen erst blau, dann gelb und nach dem Erkalten weiss. Ihre wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Sie lösen sich in erwärmter Essigsäure mit blauer Farbe; beim Erkalten entfärbt sich die Lösung und setzt an die Wandungen die klebrige Materie γ ab. Kocht man die essigsäure Lösung der Krystalle längere Zeit, so entfärbt sie sich und setzt beim Erkalten nichts ab.

β . Dampft man die essigsäure Lösung fast bis zur Trockne ab; und zieht das essigsäure Kali durch wiederholtes Waschen mit Weingeist aus, so bleibt ein weißes Pulver, äußerst bitter, neutral gegen blaues und rothes Lackmus, sich im Feuer wie α verhaltend, und leicht in Wasser löslich; die Lösung färbt sich mit Schwefelsäure blau und fällt Kupfervitriol weiss.

γ . Löst man den aus scheelsaurem Kali durch Salpetersäure erzeugten Niederschlag b in kochender Essigsäure und lässt erkalten, so setzt sich an die Wandungen eine weisse Masse ab, klebrig, wie Wachs; nach dem Kneten in Wasser zähe, wie Vogelleim, von fettigem und sehr süßem Geschmack; nach dem Trocknen dunkelgrau, fest und von bitterem Geschmack. Verhält sich im Feuer wie α . Die wässrige Lösung röthet Lackmus, färbt sich mit Schwefelsäure blau und fällt Kupfervitriol.

Die Verbindungen α , β , γ , in Wasser gelöst, und mit Kalkwasser und Kohlen-säure behandelt, wie bei a, lassen essigsäures Kali, welches jedoch bei β mit kohlen-saurem Kali gemengt ist. So weit Dr LUYART.

3. Nach BRUNZELIUS besteht der Niederschlag bloß aus Scheelsäure und einer kleinen Menge der-fällenden Säure, nebst Wasser. Nach ihm ist der durch Schwefel- oder Salz-Säure hervorgebrachte Niederschlag weiss und leicht in Wasser löslich, der durch Salpetersäure erzeugte gelb und weniger löslich.

4. Nach ANTHON ist der Niederschlag Scheelsäurehydrat, welches sich auch bilde, wenn man wasserfreie gelbe Scheelsäure anhaltend mit Wasser wasche, wobei das Wasser zuletzt durch das sich bildende Hydrat milchig getrübt durchs Filter gehe. — Er untersuchte den durch Salpetersäure erzeugten Niederschlag. Die warme Lösung des scheelsauren Kali's oder Natrons, mit Salpetersäure versetzt, bleibt klar, gibt aber beim Erkalten eine weisse voluminöse Gallerte, welche, gewaschen und getrocknet, glänzend und bald gelbgrau und durch-schelnend, bald schwarz und undurchsichtig erscheint, und Lackmus röthet. —

Der Niederschlag verliert beim Glühen 13,5 Proc. (2 At.) Wasser und lässt einen blauschwarzen Rückstand, welcher durch Einkochen mit Salpetersäure und Glühen an der Luft ohne Gewichtsveränderung in gelbe Scheelsäure verwandelt wird. [Nach Kali wurde nicht geforscht.] — [474] Der Niederschlag, in frisch gefälltem Zustande unter Wasser aufbewahrt, färbt sich häufig blau, während das Wasser eine violette Farbe annimmt, auch ohne directe Einwirkung des Sonnenlichtes; Gehalt des Wassers an Chlor hindert die Färbung. — Der fein gepulverte Niederschlag löst sich in 250 bis 300 Th. kaltem, in 30 Th. kochendem Wasser; die heisse Lösung trübt sich beim Erkalten; die kalte Lösung trübt sich nicht bei Zusatz einer starken Säure. In kohlensauren Alkalien löst sich der Niederschlag unter Aufbrausen. ANTHON.

[LAURENT (N. Ann. Chim. Phys. 21, 54) schließt aus einer Untersuchung der Scheelsäure und ihrer Ammoniaksalze, dass sie in wenigstens 5 oder 6 Modificationen auftritt, die er als *Scheelsäure* (die gewöhnliche Modification), *Parascheelsäure*, *Metascheelsäure*, *Isoscheelsäure* und *Polyscheelsäure* unterscheidet, je nach ihrer Sättigungscapacität (ähnlich wie bei der Phosphorsäure). *Parascheelsäure* ist diejenige, welche in den zweifachsauren Salzen mit oder ohne Wasser enthalten ist, und die Formel ihrer Salze ist $W^{40}O^{12}2MO$. *Metascheelsäure* wird erhalten durch mehrstündiges Kochen von scheelsaurem Ammoniak und nachherigem Erhitzen des trocknen Salzes. Die Lösung gibt beim Eindampfen leicht lösliche Oktaeder. Sie wird durch Salzsäure nicht gefällt. $W^{30}O^8MO$ mit oder ohne Wasser. *Isoscheelsäure*, $W^{20}O^6MO$, durch Kochen von metascheelsaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak und Erhitzen des trocknen Salzes. Das Ammoniaksalz ist in Wasser wenig löslich und lässt beim Zusatz von Säuren die Säure fallen. *Polyscheelsäure*, wahrscheinlich $W^{60}O^{18}3MO$, erhält man, wenn die aus dem Wolfram erhaltene gelbe Scheelsäure mit Ammoniak behandelt und die Lösung langsam verdampft wird; zuerst scheidet sich para- und iso-scheelsaures Ammoniak aus, und die Mutterlauge theilt sich in zwei Schichten, von denen die eine braun und von der Consistenz eines Syrups ist, und beim Trocknen sich in eine leicht lösliche krystallische Masse verwandelt. Diese Flüssigkeit gibt beim Vermischen mit kochender Salzsäure einen weissen Niederschlag von Polyscheelsäure, der nicht gallertartig ist und beim Kochen gelb wird. Die Polyscheelsäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz gibt, das beim Eindampfen eine gummlartige Masse bildet. W.]

[PERSOZ stellt durch Schmelzen der rohen aus dem Wolfram erhaltenen Scheelsäure mit dem fünf- oder sechs-fachen Gewichte Salpeter bei verschiedener Temperatur 3 verschiedene Modificationen der Scheelsäure dar: 1. Man erhält die Temperatur nahe über dem Schmelzpunkt des Salpeters; wenn die salpetrigen Dämpfe aufhören sich zu entwickeln, lässt man die Masse erkalten und behandelt mit Wasser, das sie zum Theil löst. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt zuerst Salpeter aus, und dann ein dem chloresauren Kali ähnliches Salz, das aus Salpeter, Wasser und einigen Tausendsteln eines scheelsauren Salzes besteht. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt, indem sich Salpeter auflöst und ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der nach wiederholter Behandlung mit Salzsäure zu einem weissen Pulver wird, das in starken Säuren unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Die Lösung lässt beim Verdampfen zur Trockne einen weifsgelben Rückstand von Scheelsäure, die sich in Wasser vollkommen auflöst, stark sauer reagirt, Silbersalze nicht fällt und von Zink in das blaue Oxyd verwandelt wird. Die Lösung bildet im Vacuum eine gelbe Krystallmasse, wie aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirter Schwefel oder eine milchweisse Masse von regulären Oktaedern. — 2. Der bei der Bereitung von (1) gebliebene, in Wasser unlösliche Rückstand wird mit einem grossen Ueberschuss von Salpeter bei einer Temperatur geschmolzen, die etwas niedriger ist als die, bei welcher der Salpeter sich zersetzt. Die Masse wird allmählig dünnflüssig und gibt nun nach dem Erkalten an Wasser gewöhnliches scheelsaures Kali ab, während wieder ein Rückstand bleibt, der die dritte Säure enthält (3). Wird dieser Rückstand mit dem doppelten Gewicht Aetzkali behandelt, so scheidet sich Eisenoxyd aus und man erhält eine Flüssigkeit, die mit Salpetersäure einen milchweissen pulverigen Niederschlag von der dritten Scheelsäure gibt. Diese unterscheidet sich dadurch von der gewöhnlichen Scheelsäure, dass sie beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss wird,

sich nicht wie jene in Salzsäure löst, aber in Salpetersäure löslich ist (*Compt. rend.* 34, 135). L.]

Scheel und Phosphor.

Phosphor-Scheel. — Ist zwar von PELLETIER dargestellt, aber nicht weiter untersucht.

[A. *Viertel.* — Man setzt ein Gemenge von 9 Th. geschmolzener Phosphorsäure und 7 Th. Wolframsäure im Kohlentiegel eine Stunde lang der Hitze aus, bei welcher Nickel in vollkommenen Fluss geräth. Man erhält eine Druse von zusammengesintertem Phosphorwolfram, die im Innern mit glänzenden, oft 1 Zoll langen dünnen Krystallen ausgekleidet ist. — Von dunkler Stahlfarbe und lebhaftem Metallglanz, wie es scheint von der X-Form des Gypses. Spec. Gewicht = 5,207. Vollkommener Leiter für die Electricität.

Berechnung.			WRIGHT.		
			a	b	c
4 W	384	92,0			
P	32	8,0	7,87	8,70	8,78
W:P	416	100,0			

Erleidet beim Glühen in der Luft keine Veränderung. Verbrennt im Sauerstoffstromé auf Kohle erhitzt mit grossem Glanze unter Bildung eines tief blauen Sublimates; verbrennt mit gleichem Glanze auf chlor-saurem Kali. Wird von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser, angegriffen. WRIGHT (*Ann. Pharm.* 79, 244).

B. *Zweidrittel.* — Man erhitzt Scheelmetall in Phosphorgas zum Glühen. — Dunkelgraues schweroxydirbares Pulver. WRIGHT. L.]

Scheel und Schwefel.

A. *Schwefel-Scheel.* — a. *Zweifach.* — *Wolframsulfuret.* — 1. Man glüht heftig $\frac{1}{2}$ Stunde lang 1 Th. Scheelsäure, mit 6 Th. Zinnobor, in einem bedeckten irdenen Tiegel eingestampft, der sich in einem weiteren, mit Kohle gefüllten, befindet. — 2. Man leitet über, in einer Porcellanröhre heftig glühende, Scheelsäure, Schwefeldampf oder Hydrothiongas. BERZELIUS. — Schwefel, mit Scheelsäure geglüht, wirkt unvollständig ein. BERZELIUS.

Grauschwarzes, weiches Pulver, welches durch Druck metallglänzend und stahlgrau wird. BERZELIUS.

BERZELIUS					
			früher.	später.	
W	96	75	75,04	74,891	
2 S	32	25	24,96	25,109	
WS ²	128	100	100,00	100,000	

Lässt bei längerem Glühen an der Luft 93,5 Procent braunes Oxyd, welches in heftiger Hitze, ohne Gewichtsveränderung, grün wird, und als Scheelsäure zu betrachten ist. Wird durch Salpetersalzsäure in Scheelsäure und Schwefelsäure verwandelt. BERZELIUS (*Ann. Phil.* 3, 245). — Zersetzt den Wasserdampf schwach in der Rothglühhitze, leichter in stärkerer. REGNAULT.

b. Dreifach. — *Wolframschwefel, Wolframsulfid.* — 1. Man löst Scheelsäure in Zweifach-Hydrothion-Kali und schlägt durch eine Säure nieder. $(2\text{WO}_3 + 3(\text{KO}, 2\text{HS}) + 3\text{SO}_3 = 2\text{WS}^3 + 6\text{HO} + 3(\text{KO}, \text{SO}_3))$. — 2. Man sättigt wässriges scheelsaures Ammoniak mit Hydrothiongas, fällt durch überschüssige Säure, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet. — Da das Dreifach-Schwefelscheel etwas in Wasser löslich ist, so färbt sich das Wasser, nachdem die erste gelbe Flüssigkeit abgelaufen ist, immer dunkler gelb und lässt beim Verdunsten Dreifach-Schwefelscheel als einen, weniger in Wasser löslichen, braunen Ueberzug. — Kocht man den leberbraunen Niederschlag mit Salzsäure, so wird er durch dichtere Vereinigung dunkler und zuletzt schwarzblau, bleibt aber in Wasser löslich. **BERZELIUS.**

Der getrocknete Niederschlag ist schwarz, liefert aber ein leberbraunes Pulver. [Ist immer mit Scheelsäure verunreinigt und enthält Wasser. v. BORCH. L.]

[475] Er verwandelt sich, in einer Retorte erhitzt, unter Verlust von Schwefel in Zweifach-Schwefelscheel. Zugleich entwickelt sich etwas Wasser und Hydrothion; letzteres war entweder an das Schwefelscheel gebunden, oder, was wahrscheinlicher ist, es war neben etwas Scheelsäure durch Zersetzung des anhängenden Wassers erzeugt. Auch beim Kochen mit Wasser in einer Retorte entwickelt sich etwas Hydrothion. — Löst sich in wässrigem Kali und kohlsaurem Kali (hier ohne Aufbrausen, aber unter Bildung von 2fach-kohlsaurem Kali) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche neben scheelsaurem Alkali eine Verbindung von Dreifach-Schwefelscheel mit Schwefelkalium enthält. Die Lösung, im offenen Gefäße gekocht, färbt sich durch Oxydation heller, erst grün, dann gelb. — Wässriges Ammoniak löst das getrocknete Dreifach-Schwefelscheel sehr langsam auf, das frisch gefällte etwas leichter. — Zweifach-Hydrothion-Alkalien lösen es unter Entwicklung von Hydrothion. — Wasser löst etwas Dreifach-Schwefelscheel, besonders in der Wärme. Aus der gelben Lösung schlagen Salmiak und Säuren das Meiste nieder. **BERZELIUS.**

Das Dreifach-Schwefelscheel bildet mit basischern Schwefelmetal-*len Dreifach-Schwefelscheel-Metalle* oder *Sulfo-Wolframate*, meistens von der Zusammensetzung: MS, WS^3 , wobei MS das basischere Schwefelmetall bedeutet. Man erhält die Verbindungen der Alkalimetalle, indem man das in Wasser gelöste oder vertheilte scheelsaure Alkali mit Hydrothiongas sättigt. $\text{KO}, \text{WO}_3 + 4\text{HS} = \text{KS}, \text{WS}^3 + 4\text{HO}$. — Die letzten Antheile des scheelsauren Alkali's werden durch das Hydrothion nur sehr langsam zersetzt. — Die unlöslichen Dreifach-Schwefelscheel-Metalle erhält man, wenn man ein auflösliches mit der Lösung eines andern Metallsalzes zersetzt. — Die hierher gehörigen Verbindungen der Alkalimetalle sind gelb oder gelbroth und krystallisirbar, schmecken hepatisch, und geben mit Wasser eine gelbe oder rothe Lösung. In dieser lässt sich annehmen: $\text{MO}, \text{HS} + \text{WO}_3, 3\text{HS}$. Die Lösung entfärbt sich langsam an der Luft unter Absatz von Dreifach-Schwefelscheel und Schwefel, während scheelsaures und schwefelsaures Alkali erzeugt wird. Bei Ueberschuss der Basis erfolgt die Oxydation rascher und ohne dass etwas niederfällt. Die wässrige Lösung ist fähig, noch mehr Dreifach-Schwefelscheel zu lösen, wodurch sie sich dunkelbraun färbt; dasselbe bewirkt behutsamer Zusatz einer Säure. — Ueberschüssige Säure fällt das Dreifach-Schwefelscheel unter Entwicklung von Hydrothion und Bildung eines Alkalisalzes. Schwere Metalloxyde, die ihren Sauerstoff lose

gebunden enthalten, zersetzen sich mit der Lösung in scheelsaures Alkali und in schweres Schwefelmetall (z. B. $\text{KS, WS}^3 + 4\text{CuO} = \text{KO, WO}^3 + 4\text{CuS}$). **BERZELIUS.**

C. *Scheelsaures Dreifach-Schwefelscheel?* — Hält eine wässrige Lösung zu gleicher Zeit scheelsaures Alkali und ein Dreifach-Schwefelmolybdän-Alkali-Metall, so fällt bei Säurezusatz eine hellrothbraune [476] Verbindung nieder, welche beim Kochen mit Salzsäure nicht schwarz wird, und welche nach dem Trocknen beim Glühen schweflige Säure entwickelt, und ein graublaues Gemenge von Zweifach-Schwefelscheel und Scheelsuboxyd zurücklässt. **BERZELIUS.**

D. *Schwefelsaure Scheelsäure?* — Concentrirte Salpetersäure bewirkt in der wässrigen Lösung des Dreifach-Schwefelscheels, und Schwefelsäure in der des scheelsauren Ammoniaks einen weissen, schweren Niederschlag, der aus Schwefelsäure, Scheelsäure und Wasser besteht, beim Glühen, unter Entwicklung von Schwefelsäure, zu reiner Scheelsäure wird, in Wasser löslich ist, aber daraus durch Salpetersäure oder Schwefelsäure gefällt wird. **BERZELIUS.**

Scheel und Brom.

[A. *Zweifach-Bromscheel.* — Man erhitzt Scheel in vollkommen trockenem und luftfreiem Bromgas; das Metall entzündet sich und gibt ein tief gelbrothes Gas, das im Glasrohr einen schwarzen Beschlag bildet. Beim Umsublimiren in Kohlensäuregas bilden sich schwarze wollige Nadeln, die beim Erhitzen leicht schmelzen und sich in ein gelbrothes Gas verwandeln.

	Berechnung.		v. BORCH.
W	92	36,53	37,47
2 Br	156,8	63,47	62,13
WBr ²	248,8	100,00	99,60

Zersetzt sich mit Wasser, indem Hydrobromsäure und Scheelsäure in Afterkrystallen der Bromverbindung entstehen. **v. BORCH.**

B. *Fünfsthalb-Bromscheel.* — Entsteht zugleich mit A und wird, da es weniger flüchtig ist, durch wiederholtes Umsublimiren rein erhalten. Dichte krystallische Massen oder große glänzende quadratische Säulen von schwarzer Farbe mit einem Stich ins Violette oder Blaue; kocht nahe beim Schmelzpunkt und verwandelt sich in ein purpurrothes Gas, das selbst in dünnen Lagen schwarz erscheint.

	Berechnung.		v. BORCH.
2 W	184	31,53	31,92
5 Br	392	68,47	67,33
W ² Br ⁵	576	100,00	99,25

Riecht an der Luft nach Hydrobromsäure und bildet blaues Scheeloxyd. Wird beim Erhitzen an der Luft zu zweifach-scheelsaurem Bromscheel (E). Zerfällt mit Wasser ohne Erhitzung oder Gasentwicklung in Hydrobromsäure und blaues Scheeloxyd. Löst sich in ätzenden Alkalien unter Wasserstoffentwicklung. **v. BORCH. [L.]**

C. *Scheelsuboxyd-Bromscheel.* — Man leitet über ein rothglühendes Gemeng von Scheelsäure und Kohle Bromdampf in kleinerer Menge. $= \text{W}^2\text{O}^5 + \text{W}^2\text{Br}^5$.

D. *Scheelsaures Bromscheel.* — Man glüht dasselbe Gemenge heftiger, und leitet reichlicher Bromdampf hindurch. $= \text{WO}^3 + 2\text{WBr}^3$. **BONNET (J. pr. Chem. 10, 206).**

	A			BONNET.		B			BONNET.
4 W	384	47,06		45,97	3 W	288	36,81		37
5 Br	392	48,04		48,00	6 Br	470,4	60,12		60
5 O	40	4,90		6,03	3 O	24	3,07		3
	816	100,00		100,00		782,4	100,00		100

¶ v. BORCH konnte die Verbindungen C und D nicht erhalten; als er nach BONNET'S Vorschrift verfuhr, erhielt er die Verbindung E.

E. *Zweifach-scheelsaures Bromscheel*. — Entsteht beim Erhitzen von A oder B an der Luft. — Man leitet Bromgas über blaues Scheeloxyd (1) oder über Schwefelscheel (2) oder über ein Gemenge von Scheelsäure und Kohle. Bildet gewöhnlich gelbe Schuppen, bei langsamer Sublimation quadratische Tafeln, nach (1) citronengelb, nach (2) schön ziegelfarbig, nach (3) messingähnlich oder graulich. Verflüchtigt sich ohne zu schmelzen, weniger flüchtig als A und B.

	Berechnung.		v. BORCH.
3 W	276	48,96	49,33
3 Br	235,2	42,53	41,49
6 O	48	8,51	9,24
	559,2	100,00	100,06

Wird an der Luft oder in Wasser zu Hydrobrom- und Scheel-Säure. v. BORCH. L. 7

Scheel und Chlor.

A. *Chlor-Scheel*. — a. *Zweifach*. — Scheel, in Chlorgas erhitzt, verbrennt mit dunkelrothem Lichte, und bildet theils dunkelrothe, zarte, wollig zusammengehäufte Nadeln, theils eine dunkelrothe, dichte, geschmolzene Masse von glänzendem Bruche. Die Verbindung schmilzt leicht, kocht dann und verwandelt sich in einen Dampf, der dunkler roth ist, als der der salpetrigen Säure. H. DAVY, WÖHLER.

	Berechnung.		MALAGUTI.	¶ Berechnung.	v. BORCH.	
W	96	57,55	57,61	92	56,48	56,69
2 Cl	70,8	42,45	42,39	70,8	43,52	43,31
WCl ²	166,8	100,00	100,00	162,8	100,00	100,00 L. 7

Wird im Wasser bald violett und zersetzt sich allmählig völlig in Suboxydul und in wässrige Salzsäure. WÖHLER. — Man erhält hierbei ein blaues Oxyd, welches nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen an der Luft nicht 7,1 Proc. Sauerstoff aufnimmt, wie es reines Suboxydul thun müsste, sondern bloß höchstens 3,2 Proc., wohl weil es nach seiner Abscheidung aus dem Chlorscheel sich an der Luft höher oxydirt. MALAGUTI. ... Löst sich in wässrigem Kali, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu scheel- und salzsauerm Kali auf; eben so in wässrigem Ammoniak, nur ist hier die Lösung gelb, und entfärbt sich dann bei gelindem Erhitzen unter Absatz braunen Oxyds, ¶ bildet mit trockenem Ammoniakgas Stickstoffscheel-Amidscheel. L. 7 WÖHLER.

b. *Dreifach*. — Man leitet trocknes Chlorgas über erhitztes Zweifach-Schwefelscheel. WÖHLER. — Hierzu dient [477] eine Röhre, an 5 Stellen zu einer Kugel aufgeblasen, dann in eine feine Spitze ausgezogen. Die erste Kugel hält das durch eine Weingelblampe erhitzte Schwefelscheel. Zuerst entsteht ein weißer Nebel, der sich in weißen Flocken verdichtet und durch Erwärmen der Kugeln ausgetrieben wird. Hierauf geht in die zweite

Kugel die rothe Verbindung b über, die sich als eine ölige Flüssigkeit ansammelt. Sie hält eine andere, weniger flüchtige Verbindung beigemischt [welche MALAGUTI für Dreifach-Chlorscheel hält, s. u.]. Um hiervon die rothe Verbindung b zu befreien, erwärmt man nach einander die zweite, dritte und vierte Kugel, so dass sie sich rein in der fünften sammelt, während die fixere Verbindung zurückbleibt. Hierauf wird die fünfte Kugel vor der Glaslampe von den übrigen abgeschmolzen. MALAGUTI.

Sehr lange, dunkelrothe, durchsichtige Nadeln; schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder in, sich an das Glas anlegenden, Nadeln. Leicht in Dampf zu verwandeln, dessen Farbe der der Untersalpetersäure ähnlich ist. WÖHLER.

	Berechnung.	MALAGUTI.
W	96	47,48
3 Cl	106,2	52,52
WCl ³	202,2	100,00

MALAGUTI schließt aus seiner Analyse, die Verbindung b sei W²Cl⁵. Dennoch überzeugte er sich, dass sie sich in Wasser, auch bei Abhaltung aller oxydirenden Einflüsse, sogleich in Salz- und Scheel-Säure zersetzt, und dass sie dabei kein Wasserstoffgas entwickelt, da doch W²Cl⁵ damit zu Salzsäure und blauem Scheelsuboxyd zerfallen müsste. Bei der Bereitung der Verbindung b bildete sich noch eine andere, weniger flüchtige Verbindung, welche MALAGUTI, zufolge seiner Analyse, für Dreifach-Chlorscheel hält, die aber nach H. ROSK'S Prüfung eine Verbindung von Scheelsäure mit Dreifach-Chlorscheel ist, und die sich unter B beschrieben findet. Die Bildung der Scheelsäure wäre daraus zu erklären, dass das auf das Schwefelscheel wirkende Chlorgas nicht ganz frei von Luft oder Wasser war. Wahrscheinlich reichte die Verflüchtigung der Verbindung b aus einer Kugel in die andere nicht hin, dieses scheelsaure Chlorscheel ganz zu entfernen, und so lieferte die Verbindung b bei der Zersetzung durch Wasser zu viel Scheelsäure, woraus MALAGUTI das Scheel berechnete. Da MALAGUTI den Chlorgehalt der Verbindung nicht bestimmte, so blieb die Sache unaufgeklärt.

Das Dreifach-Chlorscheel zersetzt sich an der Luft (wegen ihres Wassergehalts) fast augenblicklich in Salzsäure und Scheelsäure; in Wasser schwillt es, gleich sich löschendem Kalk, unter Zischen und Wärmeentwicklung auf, und ist bald völlig in Salzsäure und Scheelsäure verwandelt. WÖHLER.

[Nach v. BORCH erhält man beim Erhitzen von Schwefelscheel in trockenem Chlorgas reines Zweifach-Chlorscheel (A a). Die von ihm gefundene Zusammensetzung desselben ist das Mittel aus 4 übereinstimmenden Analysen, zu denen das Material theils nach a, theils nach b dargestellt war.

c. *Fünfthalb-Chlorscheel.* — Das nach a dargestellte Sublimat ist ein Gemenge von leichter flüchtigem Zweifach-Chlorscheel und weniger flüchtigem Fünfthalb-Chlorscheel, welche beide durch wiederholtes Umsublimiren in Chlorgas rein erhalten werden können. Jenes bildet theils eine wollige Krystallisation, theils eine der Mennige ähnliche Masse, die sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung in gelbe Wolframsäure umsetzt; das Fünfthalb-Chlorscheel bildet eine dunkle braunrothe spröde krystallische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und sich in ein rothgelbes, der salpetrigen Säure ähnliches Gas verwandelt, welches beim langsamen Erkalten grofse braunrothe glänzende quadratische Säulen bildet.

	Berechnung.	v. BORCH.
2 W	184	50,95
5 Cl	187	49,05
W ² Cl ⁵	371	100,00
		99,16

Wird beim Erhitzen an der Luft zu scheelsaurem Chlorscheel, zerfällt mit Wasser in Salzsäure und blaues Oxyd. v. BORCH. L.]

C. *Scheelsaures Chlorscheel*. — Man leitet über Scheelsuboxydul [oder über ein Gemenge von Scheelsäure und Kohle. v. BORCH. L.] welches in der Kugel einer Glasröhre erwärmt ist, trocknes Chlorgas. Das braune Suboxydul zeigt hierbei Feuerentwicklung, das schwarze nicht. Die Kugel füllt sich mit dicken gelblichen Dämpfen, die sich zu Schuppen verdichten. WÖHLER. — $3\text{WO}^2 + 3\text{Cl} = \text{WCl}^3, 2\text{WO}^3$. — Gelbweisse, der Boraxsäure ähnliche Schuppen, leicht, noch vor dem Schmelzen in dunkelgelben Dämpfen verflüchtigbar, stechend nach Salzsäure riechend. WÖHLER.

[478]	Berechnung.		H. ROSE.	MALAGUTI.	BONNET.	[v. BORCH.*]
3 W	28,8	65,13	66,67	46,72	55,2	64,14
3 Cl	106,2	24,01	.	.	40,0	24,72
6 O	48	10,86	.	.	4,8	11,14
WCl ³ .2WO ³	442,2	100,00			100,0	100,00 L.]

Nach BONNET wäre die Verbindung = $2\text{WCl}^3, \text{WO}^3$.

Zerfällt bei raschem Erhitzen zum Theil in zurückbleibende Scheelsäure und in sich verflüchtigendes Zweifach-Chlorscheel und Chlorgas. Desshalb entsteht auch bei seiner Bereitung ein wenig (vermöge seiner grössern Flüchtigkeit zu entfernendes) Zweifach-Chlorscheel, weil die Verbindung an den heißen Wänden der Glaskugel eine theilweise Zersetzung erleidet. H. ROSE.

— An der Luft verwandelt es sich, durch deren Feuchtigkeit, in Stunden oder Tagen in salzsaures Gas und in Scheelsäure; in Wasser zerfällt es schnell in Scheel- und Salz-Säure. — Lässt man es über der Weingeistflamme verdampfen, so erzeugt deren Wasserdampf aus dem verdampfenden Chlorscheel Salzsäure-Dämpfe und einen leuchtenden, sich dann zu zarten, gelben Flocken von Scheelsäure verdichtenden und im Zimmer verbreitenden Rauch. — Wässriges Ammoniak löst das Chlorscheel augenblicklich mit starker Erhitzung und Zischen zu scheelsaurem und salzsaurem Ammoniak auf. WÖHLER.

B. *Salzsaure Scheelsäure*. — Sehr concentrirte wässrige Salzsäure löst etwas Scheelsäure auf; Wasser schlägt hieraus eine weisse, käsige Materie (salzsäurehaltige Scheelsäure?) nieder. BERZELIUS. — Auch den durch Uebersättigen des wässrigen scheelsauren Ammoniaks mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag betrachtet BERZELIUS als Salzsäure-haltende Scheelsäure.

Scheel und Fluor.

Fluor-Scheel und flusssäure Scheelsäure. — Geglühte Scheelsäure wird wenig von wässriger Flusssäure gelöst; die auf nassem Wege abgeschiedene zerfällt damit zu einer gelben Milch, welche sich in vielem Wasser löst. Die Auflösung gibt beim langsamen Verdunsten einen gelben Syrup, welcher bei stärkerem Erwärmen unter einigem Säureverlust zu einer grünlichen, rissigen Masse austrocknet. Diese zersetzt sich nicht, bei abgehaltener Luft geglüht; sie löst sich in Wasser unvollständig zu einer Milch wieder auf; das nicht Gelöste ist Scheelsäure, welche etwas Flusssäure so fest gebunden enthält, dass

*) W = 92.

diese erst beim Glühen mit einem Stück kohlen-sauren Ammoniaks entweicht. Die Lösung hält Scheelsäure mit überschüssiger Flusssäure. — Das Dreifach-Fluorscheel bildet mit basischern Fluormetallen Verbindungen, die man jedoch nicht für sich kennt, sondern blofs in Verbindung mit scheelsauren Metalloxyden. BERZELIUS.

Scheel und Stickstoff.

A. [WÖHLER versuchte vergeblich, Stickstoffscheel darzustellen; beim Glühen von Wolframsäure in Cyangas erhielt er unter Bildung von viel Kohlenoxydgas einen schwarzen halbmetallglänzenden Körper, der mit Aetzkali deutlich Ammoniak entwickelte, aber mit Kohle innig gemengt war. L.]

B. *Salpetersaure Scheelsäure.* — Als solche ist nach BERZELIUS der in scheelsaurem Ammoniak durch Salpetersäure bewirkte citronengelbe [479] Niederschlag zu betrachten, welcher in reinem Wasser mit gelber Farbe löslich, und daraus wieder durch Salpetersäure fällbar ist.

C. [Stickstoffscheel-Amidscheel. — a. $2\text{WN} + \text{WNH}^2$. — Man setzt Zweifach-Chlorscheel in einer langen trocknen Glasröhre unter öfterem Umdrehen einem Strom von Ammoniakgas aus. Es tritt eine freiwillige Erhitzung ein, bei welcher das Zweifach-Chlorscheel schmilzt und der sich bildende Salmiak anfängt sich zu verflüchtigen. Wenn die Erhitzung wieder abnimmt, werden wenige Kohlen untergelegt, um den Salmiak vollständig auszutreiben und darauf die Röhre im Ammoniakstrom erkalten gelassen. — Man erhält einen schwarzen, zusammengesinterten Körper, der stellenweis von der bei seiner Bildung eingetretenen Schmelzung des Chlorscheels wie geschmolzen und der Gaskohle ähnlich ist. Wenn er noch Spuren von Chlorscheel und Salmiak enthält, so werden diese durch Behandlung mit Kalilauge oder wässrigem Ammoniak und Waschen mit Wasser entfernt.

Berechnung.			WÖHLER.	
3 W	285,6	86,58	86,76	
3 N	42	12,81	13,42	
2 H	2	0,61	13,24	
$2\text{WN} + \text{WNH}^2$	329,6	100,00	100,00	
$3\text{WCl}^2 + 9\text{NH}^3 = (2\text{WN} + \text{WNH}^2) + 6\text{NH}^4\text{Cl} + 1\text{H}.$				

Verliert in einem von frisch ausgeglühten Kohlenpulver umgebenen Porcellantiegel bei Silberschmelzhitze allen Stickstoff und Wasserstoff und wird zu grauem metallischen Scheel. Beim Erhitzen an der Luft entwickelt es lange vor dem Glühen Ammoniakgas und verbrennt zu gelber Scheelsäure. Bei schwachem Glühen in Wasserstoffgas wird es zuerst in b und darauf in metallisches Scheel verwandelt. Veranlasst schon bei ziemlich niedriger Temperatur die Zerlegung des Ammoniaks in seine Bestandtheile. Wird von Säuren und wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Ammoniak und Wasserstoff entwickelt und scheelsaures Alkali gebildet. WÖHLER.

b. $\text{W}^2\text{N} + \text{WNH}^2$. — Entsteht, wenn a bis zu einer gewissen Temperatur in Wasserstoff erhitzt wird. $2\text{WN} + \text{WNH}^2 + 3\text{H} = (\text{W}^2\text{N} + \text{WNH}^2) + \text{NH}^3$. Da bei der Bildung von a Wasserstoff frei wird, so entsteht dabei immer auch b, namentlich an dem der Einströmungsmündung des Ammoniaks entgegengesetzten Ende der Röhre. — Unterscheidet sich von a durch die grauliche Farbe des Pulvers. WÖHLER.

	Berechnung.		WÖHLER.
3 W	285,6	90,44	90,80
2 N	28	8,92	8,24
2 H	2	0,64	
W ² N + WN ²		315,6	100,00

D. *Sticksstoff, Scheel- Amid, Scheel mit Scheeloxyd.* 3 WN + W²NH² + 2 WO². — Feingeriebene, in einer langen Glasröhre dünn ausgebreitete Scheelsäure wird in einem Strom von trockenem Ammoniakgas unter öfterem Umdrehen bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildet. Bei stärkerem Erhitzen entsteht zugleich Scheelmetall. — Rein schwarzes Pulver. Wendet man unzerriebene Säure in Afterkrystallen nach dem Ammoniaksalze an, so erhält man ebenfalls Pseudomorphosen als halbmattglänzende schwarze Schuppen.

	Berechnung.		WÖHLER.
7 W	414,4	88,04	88,03
4 N	56	7,44	7,15
2 H	2	0,27	0,20
4 O	32	4,25	4,64
		504,4	100,00
			100,02

Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und verbrennt an der Luft unter lebhaftem Verglimmen zu gelber Scheelsäure. Gibt beim Glühen in Wasserstoffgas Ammoniak und Wasser und wird zu metallischem Scheel. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Von unterchlorigsaurem Natron unter Entwicklung von Stickgas und dem Geruch nach Chlorstickstoff allmählich zu scheelsaurem Salze aufgelöst. WÖHLER.

Dieselbe oder eine ganz ähnliche Verbindung erhält man durch Schmelzen eines Gemisches von scheelsaurem Kali mit überschüssigem Salmiak unter einer Decke von Chlorkalium, Ausziehen des Chlorkaliums mit Wasser, des unzeretzten zweifach-scheelsauren Kali's mit verdünnter Kalilauge, und Waschen mit Wasser. Erscheint bei 100facher Vergrößerung als metallglänzende eisenschwarze Theilchen. Entwickelt beim Erhitzen für sich, wie beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak. — Wurde früher für Scheeloxyd gehalten. WÖHLER. L.]

E. *Scheelsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — Bildet sich als wässrige Lösung, wenn man Scheelsäure mit kaltem wässrigen Ammoniak längere Zeit in Berührung lässt. Die Lösung fällt aus salzsaurem Kalk einfach-scheelsauren Kalk; aber beim Abdampfen lässt sie unter Verlust von Ammoniak das zweifach-saure Salz. ANTHON.

b. *Zweifach.* — Die durch Säuren aus Wolfram abgeschiedene Scheelsäure löst sich leicht in Ammoniak; die geglühte langsam, und noch langsamer das blaue Oxyd. — 1. Man digerirt die aus dem Wolfram nach Weise 1 (II, 461) durch Salzsäure und Salpetersalzsäure freigemachte Scheelsäure mit wässrigem Ammoniak, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. Die in der Hitze bereitete Lösung setzt beim Erkalten gelbe Flocken ab, welche zu einer gelbbraunen, durchsichtigen, harzähnlichen Masse austrocknen und aus Scheelsäure und Eisenoxyd bestehen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert reine Krystalle. Die Mutterlauge lässt beim Abdampfen eine gummiartige Masse (schon von BUCHOLZ bemerkt, und für das reine Salz erklärt), welche ebenfalls scheelsaures Ammoniak ist, wahrscheinlich von einer andern Zusammensetzung. — 2. Man mischt in der Wärme wässriges einfach-scheelsaures Kali oder Natron mit Salmiak; es wird Ammoniak

frei und beim Erkalten krystallisirt zweifach-scheelsaures Ammoniak. WÖHLER, ANTHON.

Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in 4seitigen Nadeln, oder in rhombischen Täfelchen von beissendem, bitterm Metallgeschmack. Röthet nach ANTHON schwach Lackmus.

	Krystallisirt.	BERZELIUS.		ANTHON. VAUQUELIN u. HECHT.
		früher.	später.	
NH ³	17	6,18	5,63	6
2 WO ³	240	87,27	88,80	87
2 HO	18	6,55	5,57	7
NH ³ O,2WO ³ + Aq	275	100,00	100,00	100

Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung entwässern. — In der Glühhitze entwickeln sie Wasser, Ammoniak und Stickgas, und lassen blaues Oxyd, oder, beim Luftzutritt, Scheelsäure. DE LUYART. — Sie lösen sich in 25 bis 28 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. ANTHON. Die wässrige Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und wird dadurch säurereicher. DE LUYART. Sie gibt mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen oder sogleich beim Kochen gelb wird.

[MARGUERITE hat zwei neue Verbindungen der Scheelsäure mit Ammoniak dargestellt: die erste — $\text{NH}^3\text{O},3\text{WO}^3 + 5\text{HO}$ — bildet oktaedrische Krystalle, die unter Wasser wie Phosphor schmelzen; die andere — $\text{NH}^3\text{O},6\text{WO}^3 + 6\text{HO}$ — scheidet sich in gut ausgebildeten Krystallblättchen aus. W.]

F. Dreifach-Schwefelscheel-Hydrothionammoniak oder Dreifach-Schwefelscheel-Ammonium. — Ammonium-Sulfowolframiat. — $\text{NH}^3\text{S},\text{WS}^3$. — Sättigt man eine concentrirte Lösung des scheelsauren Ammoniaks mit Hydrothiongas, so schießt diese Verbindung, als schwieriger löslich, [480] allmählig in gelbrothen Krystallen an. Die Mutterlauge, freiwillig verdunstend, liefert gelbe, rectanguläre Tafeln, übrigens dieselben Verhältnisse zeigend, also dimorph. — Die Krystalle verknistern heftig beim Erhitzen, entwickeln Wasser und Hydrothion-Ammoniak und lassen graues, metallglänzendes Zweifach-Schwefelscheel von der Form der zersprungenen Krystallstücke. — Sie lösen sich leichter in reinem Wasser, als in solchem, welches ein Salz gelöst enthält. Die Lösung zersetzt sich an der Luft langsam. BERZELIUS.

G. Fluorscheel-flusssaures Ammoniak oder Fluor-Scheelammonium. — Wolfram-Fluor-Ammonium. — Verhält sich im Aeufsern und in der Zusammensetzung dem entsprechenden Kalisalze ähnlich. BERZELIUS.

Scheel und Kalium.

A. Scheelsaures Kali. — a. Einfach. — Man digerirt Scheelsäure mit der angemessenen Menge von wässrigem ätzenden oder kohlen-sauren Kali (wobei die Kohlensäure entweicht), filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — 2. Man erhitzt 1 Th. kohlen-saures Kali im eisernen Tiegel bis zum Schmelzen, trägt in dieses so lange gepulverten Wolfram, als noch Aufbrausen erfolgt, wozu ungefähr 1 Th. nöthig ist, hält die Masse einige Zeit in Fluss, gießt sie aus, kocht sie nach dem

Zerstossen mit Wasser aus, filtrirt, dampft zur Trockne ab; löst den Rückstand in gleichviel lauem Wasser, welches meistens etwas zweifach-scheelsaures Kali ungelöst lässt, filtrirt, dampft etwas ab und lässt krystallisiren. ANTHON.

Das Salz schmeckt bitterlich herb und reagirt stark alkalisch; es schmilzt kurz vor dem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Aus der wässrigen Lösung schieft es in wasserhaltenden 6seitigen Säulen mit 2 breiten Seitenflächen an; entweder an den Endkanten abgestumpft, oder zugespitzt, oder mit 2 auf die breiten Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft. — Es wird an der Luft feucht und löst sich in 1 Th. kaltem, in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser, oft unter Abscheidung von Salz b, während die Lösung einen Ueberschuss von Kali hält. Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure geben mit der verdünnten Lösung einen weissen Niederschlag (II, 465), mit der concentrirten beim Kochen einen gelben von reiner Scheelsäure. ANTHON.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			ANTHON.
KO	47,2	28,23	KO	47,2	22,24	22,0
WO ³	120	71,77	WO ³	120	56,55	57,5
			5 HO	45	21,21	20,5
KO, WO ³	167,2	100,00		212,2	100,00	100,0

[491] b. *Zweifach*. — 1. Man trägt in das schmelzende Salz a so viel Scheelsäure, wie es enthält, kocht die erkaltete Masse nach dem Zerstossen mit wenig Wasser aus, filtrirt und lässt zum Krystallisiren erkalten. — 2. Man trägt in eine kochende wässrige Lösung von ätzendem, kohlen-sauren oder einfach-scheelsauren Kali so lange Scheelsäure, als sie sich löst, filtrirt kochend und lässt erkalten. — Das erhaltene Krystallmehl wird durch Erhitzen entwässert.

Das trockne Salz wird beim Erhitzen gelb, schmilzt vor dem Glühen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer bläulichen oder grünlichen Krystallmasse erstarrt. Das Salz röthet Lackmus, schmeckt wie Salz a, nur schwächer. — Das wasserhaltende Krystallmehl zeigt sich unter dem Mikroskop aus rhombischen Tafeln bestehend, die durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten in 6seitige übergehen. Die Krystalle sind luftbeständig. Sie lösen sich in 100 Th. Wasser von 16° und in $8\frac{1}{2}$ Th. kochendem, woraus sie sich beim Erkalten größtentheils wieder abscheiden. Die Lösung wird durch Säuren weils gefällt, bei großer Verdünnung erst nach einiger Zeit. ANTHON.

Wasserfrei			Krystallisirt.			ANTHON.
KO	47,2	16,43	KO	47,2	15,46	14,25
2 WO ³	240	83,57	2 WO ³	240	78,64	79,75
			2 HO	18	5,90	6,00
KO, 2 WO ³	287,2	100,00		305,2	100,00	100,00

c. *Uebersaures*. — Schmelzt man überschüssige Scheelsäure mit gewässertem oder kohlen-saurem Kali zusammen, so entsteht eine bleigraue metallglänzende Krystallmasse, welche an kochendes Wasser das Salz b abzutreten scheint. ANTHON.

[MARGUERITTE beschreibt ein fünffach-scheelsaures Kali, $\text{KO}, 5\text{WO}^3 + 8\text{HO}$, das säulenförmige Krystalle bildet. W.]

C. *Dreifach - Schwefelscheelkalium.* — *Wolframgeschwefeltes Schwefelkalium, Kalium-Sulfowolframat.* — Bildet sich beim Behandeln von scheelsaurem Kali mit Hydrothion, oder beim Auflösen von Scheelsäure oder Dreifach-Schwefelscheel in Hydrothion-Kali, oder von Dreifach-Schwefelscheel in ätzendem Kali. — Man sättigt die wässrige Lösung des einfach-scheelsauren Kali's mit Hydrothiongas und lässt die braungelbe Lösung entweder im Vacuum über Pottasche oder an der Luft verdunsten. In erstem Falle erhält man zarte gelbe Krystalle, in letztem blossrothe platte 4seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft. Die Krystalle sind wasserfrei; sie schmelzen bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen, nach dem Erkalten braungelben Masse. Das Salz löst sich in Wasser mit braungelber Farbe; hieraus fällt es Weingeist nach einiger Zeit in zarten zinnoberrothen Säulen, doch nicht vollständig, denn das Salz ist auch in Weingeist ein wenig löslich. [482] Behutsamer Zusatz einer Säure zur wässrigen Lösung führt die Verbindung in $\text{KS}, 2 \text{WS}^3$ über, dessen dunkelbraune Lösung beim Verdunsten eine schwarze Masse lässt. BERZELIUS.

	Krystallisirte.		BERZELIUS.
K	39,2	19,68	19,91
W	96	48,19	46,80
4S	64	32,13	
KS, WS ³	199,2	100,00	

[*Scheelsaures Kali - Ammoniak.* $\text{NH}_4\text{O}, \text{KO}, 4\text{WO}^3 + 6 \text{HO}$. — VON MARGUERITE dargestellt. W.]

D. *Dreifach-Schwefelscheelkalium mit Salpeter.* — $2 (\text{KS}, \text{WS}^3) + \text{KO}, \text{NO}^5$. — Hält die Lösung des einfach-scheelsauren Kali's, die man mit Hydrothion sättigt, etwas Salpeter, so schiefsen glänzende, rubinrothe, durchsichtige, wasserfreie Krystalle an, die beim wiederholten Umkrystallisiren unverändert bleiben. Die Krystalle verpuffen beim anfangenden Schmelzen, wie Schiefspulver, zu einer blassgelben Masse, aus welcher Wasser Schwefelscheelkalium und scheelsaures Kali auszieht, während Zweifach - Schwefelscheel ungelöst bleibt. Schwefel- oder Salz-Säure entwickeln Hydrothiongas und beim Erhitzen auch Stickoxydgas, wobei sogleich ein Theil des gefällten Dreifach-Schwefelscheels gelb wird. Kupferoxydhydrat verwandelt die Lösung dieser Verbindung unter Bildung von Schwefelkupfer in eine Lösung von salpetersaurem und scheelsaurem Kali. — Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser, in kaltem fast so leicht, wie in heissem, zu einer tief rothen Flüssigkeit, aus welcher sie durch Weingeist krystallisch gefällt wird. BERZELIUS.

Scheel und Natrium.

A. *Scheelsaures Natron.* — a. *Einfach.* — Durch Auflösen der Scheelsäure in wässrigem Natron, oder durch Schmelzen des Wolframs mit kohlsaurem Natron und Ausziehen mit Wasser. — ANTHON trägt in schmelzendes kohlsaures Natron Wolframpulver, so lange es noch Aufbrausen bewirkt, erhält die Masse einige Zeit im Glühen, kocht sie nach dem Erkalten und Pulvern mit Wasser aus, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab. — Durch Erhitzen der Krystalle erhält man das trockne Salz. Dieses

ist weiß, undurchsichtig, luftbeständig, schmeckt salzig bitter und herb, und reagirt alkalisch; es schmilzt unter der Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die zu einer undurchsichtigen Krystallmasse erstarrt. ANTHON. Vor dem Löthrohr wird das geschmolzene Salz anfangs schwärzlichblau, dann rothbraun. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt. WÖHLER. — Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind durchscheinend, perlgänzend, und zwar nach VAUQUELIN u. HECHT längliche 4seitige Blättchen, nach ANTHON rhombische Tafeln. — Die Krystalle lösen sich in 4 Th. kaltem, in 2 Th. [483] kochendem Wasser, VAUQUELIN u. HECHT; in 1,1 kaltem, in 0,5 kochendem, ANTHON.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			ANTHON.
NaO	31,2	20,63	NaO	31,2	18,44	18,1
WO ³	120	79,37	WO ³	120	70,92	71,0
			2HO	18	10,64	10,9
NaO,WO ³	151,2	100,00	+ 2Aq	169,2	100,00	100,0

b. *Zweifach*. — 1. Man trägt in das schmelzende Salz a Scheelsäure. — WÖHLER fügt so lange Scheelsäure hinzu, als sie sich löst, und lässt erkalten. — MALAGUTI wendet, um kein übersaures Salz zu erhalten, weniger Scheelsäure an, so dass ein Theil des Salzes a unverändert bleibt, und zieht dieses mit kochendem Wasser aus, welches das Salz b in Schuppen zurücklässt. — 2. Man sättigt die Lösung des ätzenden, kohlen sauren oder einfachscheelsauren Natrons in der Hitze völlig mit Scheelsäure, lässt das heisse Filtrat zum Krystallisiren erkalten, und dampft die Mutterlauge weiter ab. ANTHON.

[3. Man vermischt eine wässrige Lösung von einfach-scheelsaurem Natron (erhalten durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Wolfram und kohlen saurem Natron und Auslaugen mit Wasser) mit Salzsäure, bis der entstandene Niederschlag sich beim Schütteln nicht wieder auflöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und krystallisiren gelassen. Zuerst scheidet sich Scheelsäure und dann Chlornatrium aus, welche entfernt werden müssen, und krystallisiren gelassen. W.]

Das nach 1 erhaltene geschmolzene wasserfreie Salz krystallisirt beim Erkalten, unter Bildung langer Nadeln auf der Oberfläche. WÖHLER. Im geschmolzenen Zustande stellt es eine klare gelbliche Flüssigkeit dar. ANTHON. — Es färbt sich, in einem Strom Wasserstoffgas geglüht, erst auf der Oberfläche, dann durch und durch kupferroth, nach dem Erkalten goldgelb, und zeigt sich in ein Gemenge von Salz a und von scheelsaurem Scheelsuboxydul-Natron (II, 483) verwandelt. WÖHLER. — Die aus Wasser anschießenden Krystalle, welche Wasser halten, sind gestreifte Rhomboeder, denen des salpetersauren Natrons ähnlich, luftbeständig, Lackmus röthend, von erst süßlichem, dann herb bitterm Geschmack, in 8 Th. kaltem Wasser löslich. ANTHON. [Die von MALAGUTI nach (1) erhaltenen weißen, fettig anzufühlenden Schuppen scheinen minder löslich zu sein.]

Wasserfrei.			Aus Wasser krystallisirt.			ANTHON.
NaO	31,2	11,51	NaO	31,2	10,16	9
2 WO ³	240	88,49	2 WO ³	240	78,12	79
			4HO	36	11,72	12
NaO,2WO ³	271,2	100,00	+ 4Aq	307,2	100,00	100

[MARGURITTE beschreibt dieses Salz als blättrige Krystalle, die $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten und durch Säuren in der Kälte zersetzt werden. Er erwähnt ferner ein Salz, das 4 At. Säure enthält. $\text{NaO}, 4\text{WO}^3 + 3\text{HO}$. W.]

Scheelsäure gibt mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf Platinblech ein klares, dunkelgelbes Glas, das beim Erkalten zu einer weissen oder gelbweissen undurchsichtigen Masse krystallisirt. Auf der Kohle wird, bei Einwirkung der innern Flamme, Scheel reducirt. BERZELIUS.

C. Scheelsäure bildet mit Borax in der äusseren Löthrohrflamme ein wasserhelles Glas, das auch beim gelinden stofsweisen Blasen klar bleibt; in der inneren Flamme wird das Glas um so dunkler gelb, je mehr es Scheelsäure hält, und dann beim Erkalten blutroth; Zusatz von Zinn macht das Glas beim Erkalten milchweiss. BERZELIUS.

[484] D. Mit Phosphorsalz gibt die Scheelsäure in der äusseren Löthrohrflamme ein farbloses oder gelbliches Glas; in der inneren ein schön blaues. Zusatz von Zinn beschleunigt die blaue Färbung. — Bei Gegenwart von Alaunerde oder Kieselerde ist Zinn zu Hervorbringung der blauen Farbe erforderlich. Ist Eisen vorhanden, so färbt sich das Glas in der inneren Flamme blutroth; diese Farbe geht aber bei Zusatz von Zinn in Grün oder Blau über, besonders, wenn die Probe nicht zu viel Scheelsäure hält. BERZELIUS.

A. *Zweifach-Schwefelscheelnatrium?* — $\text{NaS}, 3\text{WS}^2$. — Als solches scheint die schwarzgraue, nicht in Wasser lösliche, durch Salpetersalzsäure zersetzbare Substanz betrachtet werden zu müssen, welche nach WÖHLER beim Glühen von scheelsaurem Scheelsuboxydul-Natron mit Schwefel zurückbleibt (II. 483).

F. *Dreifach-Schwefelscheelnatrium.* — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung schwierig, bei grosser Concentration; leichter aus der weingelstigen beim freiwilligen Verdunsten. — Verworrene Krystalle, welche an der Luft unter gelber Färbung bald feucht werden. — Bei Ueberschuss von Schwefelnatrium entsteht ein gleichfalls leicht in Weingeist lösliches Salz, welches an der Luft schnell feucht wird und sich oxydirt. BERZELIUS.

Scheel und Lithium.

Scheelsaures Lithon. — a. *Einfach.* — 1. Man löst geglühte Scheelsäure in kochendem wässrigen kohlensauren Lithon, was langsam erfolgt, und dampft die Lösung zum Krystallisiren ab. C. Gmelin.

— 2. Man trägt in schmelzendes kohlensaures Lithon so lange Scheelsäure, als Aufbransen erfolgt, löst in Wasser und lässt krystallisiren. ANTHON. — Dicke, kurze, schief rhomboidische Säulen von scharfem, sehr süßem und bitter herben Geschmack, ziemlich leicht in Wasser löslich. C. Gmelin. Oktaeder, wie es scheint; alkalisch reagirend, leicht in Wasser löslich. ANTHON.

b. *Zweifach.* — Wie zweifach-scheelsaures Natron darzustellen. Krystallisirt leicht, röthet Lackmus, schmeckt salzig bitterlich, hinterher etwas herb. Luftbeständig. Löst sich schwerer in Wasser. ANTHON.

Scheel und Baryum.

A. *Scheelsaurer Baryt.* — a. *Einfach.* — 1. Man fällt ein Barytsalz durch einfach-scheelsaures Kali oder Natron. — 2. Man kocht

frischgefällten kohleisuren Baryt mit Scheelsäure-Hydrat [d. h. mit dem durch Salpetersäure mit scheelsaurem Natron erzeugten Niederschlag]. — Weißes Pulver, leuchtet stark beim Glühen und backt zusammen, ohne Gewichtsverlust. — Wird durch stärkere Säuren zersetzt; auch durch [485] Kali oder Natron auf trockenem und auf nassem Wege. Gibt mit kochender wässriger Klee- säure eine Lösung, die sich beim Erkalten trübt. Löst sich nicht in Wasser und in kochender Phosphorsäure. ANTHON.

	Berechnung.		ANTHON.
BaO	76,6	38,96	39
WO ³	120	61,04	61
BaO, WO ³	196,6	100,00	100

b. *Zweifach*. — Man fällt ein Barytsalz durch 2fach-scheelsaures Kali oder Natron. — Der wasserhaltende Niederschlag ist weiß und wird beim Glühen unter Wasserverlust gelblich. Löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, so dass sich die Flüssigkeit beim Erkalten, oder bei Schwefelsäurezusatz ein wenig trübt. Löst sich beim Kochen unvollständig in wässriger Klee- säure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Gewässert.		ANTHON.
BaO	76,6	24,2	24,14	BaO	76,6	24,18	21
2 WO ³	240	75,8	75,86	2 WO ³	240	66,37	66
				5 HO	45	12,45	13
BaO, 2 WO ³	316,6	100,0	100,00	+ 5 Aq	361,6	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelbaryum*. — 1. Man zersetzt frisch-gefällten und in Wasser vertheilten scheelsauren Baryt durch Hydrothiongas, was sehr langsam erfolgt. Die citrongelbe Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten einen gelben, durchsichtigen, krystallisch-blättrigen Ueberzug. — 2. Man löst in der Siedhitze Dreifach-Schwefel- scheel in kochendem wässrigen Einfach-Hydrothion-Baryt. Zweifach-Hydrothion-Baryt wird selbst beim Kochen nur langsam zersetzt. Die gelbe Lösung trocknet ohne Zeichen von Krystallisation ein. Ist sie mit Schwefelscheel übersättigt, so lässt sie einen braunen Firniß. BER- ZELIUS.

Scheel und Strontium.

A. *Scheelsaurer Strontian*. — a. *Einfach*. — *Darstellung* wie bei Baryt. — Ebenfalls wasserfrei. Weiß, zart anzufühlen, backt beim Glühen, wobei er lebhaft leuchtet, zusammen, und wird rau und hart. Löst sich nicht in Wasser, gibt aber mit kochender wässriger Klee- säure eine Lösung, welche beim Erkalten durch Bildung eines Nieder- schlags milchig wird. ANTHON.

	Berechnung.		ANTHON.
SrO	52	30,23	30
WO ³	120	69,77	70
SrO, WO ³	172	100,00	100

b. *Zweifach*. — Wird wie das Barytsalz dargestellt. Weißes Pulver, welches beim Glühen Wasser verliert, und erst grau, dann

bläulich, dann grün und zuletzt gelb wird. [486] Löst sich nicht in kaltem Wasser, aber völlig in heifser wässriger Phosphor- oder Klee-Säure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.	Gewässert.			ANTHON.
SrO	52	17,81	17,24	SrO	52	15,43	15
2 WO ³	240	82,19	82,76	2 WO ³	240	71,22	72
				4 HO	45	13,35	13
SrO, 2 WO ³	292	100,00	100,00	+ 4 Aq	337	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelstrontium*. — Der in Wasser vertheilte einfach-scheelsaure Strontian wird sehr leicht durch Hydrothion zersetzt. Die gelbe Lösung gibt beim Verdunsten citrongelbe strahlige Krystalle. Löst man in ihr noch mehr Schwefelscheel, so lässt sie beim Verdunsten einen braunen Syrup. BERZELIUS.

Scheel und Calcium.

A. *Scheelsaurer Kalk*. — Findet sich in der Natur als *Tungstein*. — Scheelsaures Kali oder Natron fällt den salzsauren Kalk vollständig, auch bei geringem Ueberschuss von Säure. ANTHON. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver. — X-System des Tungsteins 4gliedrig. 2 Quadrat-oktaeder, ein spitzeres, Fig. 21, ein minder spitzes, Fig. 23. Bei ersterem ist e (oben): e' (unten) = $130^{\circ} 20'$, bei letzterem = $113^{\circ} 36'$. HAUY. Spec. Gew. 6,04 KARSTEN. Härter als Flussspath. Farblos, durchsichtig. — Schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten zu einem durchscheinenden Glase; löst sich leicht in Borax zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten schnell milchweiß und krystallisch wird, und sich in der inneren Flamme selbst bei Zusatz von Zinn nicht färbt; liefert mit Phosphorsalz in der äußeren Flamme leicht ein wasserhelles Glas; dieses wird in der inneren Flamme grün, so lange es heifs ist, nach dem Erkalten blau; bei Zusatz von Zinn färbt es sich stärker grün, aber bei langem Blasen mit hinreichendem Zinn färbt es sich immer blasser grüngelb, weil Scheel reducirt wird. Mit kohlensaurem Natron bildet der Tungstein eine weisse aufgequollene, an den Kanten abgerundete Schlacke. BERZELIUS. — Salz- oder Salpeter-Säure ziehen aus dem gepulverten scheelsauren Kalk die Basis aus, unter Abscheidung gelber Scheelsäure. Kochendes Kali entzieht dem Pulver Scheelsäure. Unlöslich in Wasser.

	Tungstein.		BERZELIUS. Westmanland.	BUCHHOLZ u. BRANDES. Schlackenwalde. Zinnwald.	
CaO	28	18,92	19,40	19,06	16,50
WO ³	120	81,05	80,42	78,00	76,50
Unreinigkeiten	.	.	.	2,00	5,54
CaO, WO ³	148	100,00	99,82	99,06	98,54

B. *Dreifach-Schwefelscheelcalcium*. — Wird wie die Baryum-Verbindung erhalten. — Blassgelbe, amorphe Masse, leicht in Wasser und Weingeist löslich. — Bildet mit überschüssigem Schwefelscheel eine rothbraune, nicht krystallisirende Verbindung, aus deren Lösung Ammoniak ein hellgelbes Pulver niederschlägt. BERZELIUS.

A. *Scheelsaure Bittererde*. — Kocht man Wasser mit Scheelsäure und kohlensaurer Bittererde, so gibt die Flüssigkeit beim Verdunsten kleine, glänzende, luftbeständige Schuppen, welche leicht in Wasser auflöslich sind, und den Geschmack der übrigen scheelsauren Gmetin, Chemie. B. II. 5. A.

Salze zeigen. — Auch aus diesem Salze schlagen Säuren eine weisse, vielleicht 3fache Verbindung nieder.

B. *Dreifach-Schwefelscheelmagnium*. — Wird wie die Baryumverbindung bereitet. — Die Lösung, welche sich leicht an der Luft oxydirt, trocknet im Vacuum zu einem Firniss ein, leicht in Wasser und Weingeist löslich. — Wird die Lösung mit mehr Schwefelscheel beladen, so lässt sie beim Verdunsten eine braune amorphe Masse. BERZELIUS.

Scheel und Cerium.

Dreifach-Schwefelscheelcerium. — Die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums gibt mit Ceroxydulsalzen erst in 24 Stunden einen gelben Niederschlag. BERZELIUS.

Scheel und Yttrium.

Scheelsaure Yttererde. — Man fällt ein Yttererdesalz durch einfach-scheelsaures Natron. — Weisses Pulver, 11,6 Proc. Wasser haltend, also $YO,WO^3 + 2Aq$. Löst sich sehr wenig in Wasser, etwas mehr in wässrigem scheelsauren Natron. BERLIN.

Scheel und Aluminium.

Scheelsaure Alaunerde. — Einfach-scheelsaures Natron fällt die Alaunerdesalze vollständig. ANTON.

Die neutralen Salze der Yttererde, Süfserde und Alaunerde werden durch die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums nicht gefällt. BERZELIUS.

Scheel und Thorium.

Scheelsaure Thorerde. — Einfach- und zweifach-scheelsaures Kali oder Natron schlägt aus den Thorerdesalzen weisse Flocken nieder. BERZELIUS.

Scheel und Tantal.

Scheelhaltige tantalige Säure? — Durch Reduction einer scheelsäurehaltigen Tantalsäure. Der tantaligen Säure ähnlich, jedoch viel härter und fester, leicht zu poliren. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

Scheel und Scheel.

A. *Scheelsaures Scheelsuboxydul-Kali*. — Wird wie die entsprechende Natronverbindung erhalten (11, 483). — [488] Kleine Nadeln, kupferfarbig, ins Violette, dem sublimirten Indig ähnlich. Liefert ein blaues Pulver mit Kupferreflex. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 67, 219).

B. *Dreifach-Schwefelscheelkalium mit scheelsaurem Kali*. — Wird bisweilen bei der Darstellung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums erhalten. — Auch bildet es sich beim Schmelzen eines Gemenges von einfach-scheelsaurem Kali mit Schwefel im bedeckten Tiegel. Die Auflösung liefert beim Verdunsten citrongelbe reetanguläre Tafeln, 4,5 Proc. Krystallwasser haltend. Verjagt man dieses durch Erhitzen,

so wird das Salz undurchsichtig und dunkler gelb, und schmilzt dann beim anfangenden Glühen, und, bei abgehaltener Luft, ohne Zersetzung. In einem Strom Wasserstoffgas geglüht, erzeugt es kein Wasser. Es löst sich leicht in Wasser; die citrongelbe Lösung wird durch Säuren rothgelb oder roth gefärbt, und weder durch Manganoxydulsalze, noch durch Weingeist niedergeschlagen. 100 Th. entwässertes Salz liefern bei der Analyse 63,64 Scheelsäure und 49,09 schwefelsaures Kali, woraus sich ungefähr folgende Formel der krystallisirten Verbindung entnehmen lässt: $\text{KS, WS}^3 + \text{KO, WO}^3 + 4\text{Aq.}$ BERZELIUS.

C. *Fluor-Scheelkalium mit scheelsaurem Kali.* — *Wolfram-Fluorkalium.* — $\text{KF, WF}^3 + \text{KO, WO}^3 + 2\text{Aq.}$ — 1. Man fügt zu flusssaurer Scheelsäure so lange Kali, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, und lässt die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunsten. Hierbei bleibt die Hälfte des Kallums als Fluorkalium in der Mutterlauge: $2(\text{WO}_3, 3\text{HF}) + 4\text{K} = \text{KF, WF}^3 + \text{KO, WO}^3 + 2\text{KF} + 6\text{HO.}$ — 2. Man übersättigt scheelsaures Kali mit Flusssäure. $2(\text{KO, WO}^3) + 4\text{HF} = \text{KF, WF}^3 + \text{KO, WO}^3 + 4\text{HO.}$ — Grofse, glänzende, der Boraxsäure ähnliche, luftbeständige, bitter und etwas metallisch schmeckende Schuppen. Diese zerfallen etwas über 100° , wobei sie 4,58 Procent Wasser verlieren, zu einem feinen Staub. Dieser kommt dann in der Glühhitze, und zwar (sobald Wasserdampf und Kieselerde abgehalten sind) ohne Zersetzung, in Fluss (wobei der Platintiegel rund herum durch Einwirkung der Flusssäure rothbraun wird), und gesteht beim Erkalten zu einer blassgrünlich gefärbten Masse. — Das krystallisirte Salz löst sich schwierig in kaltem, leichter in heifsem Wasser; es wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser oder wässriger Flusssäure und Abdampfen nicht zersetzt. BERZELIUS.

Krystallisirt. Berechnung nach BERZELIUS.

			Oder:		
KF	57,9	14,65	2K	78,4	19,84
WF ³	152,1	38,49	2W	192	48,58
KO	47,2	11,94	4F	74,8	18,93
WO ³	120	30,37	4O	32	8,10
2Aq	18	4,55	2Aq	18	4,55
	395,2	100,00		395,2	100,00

[489] 100 Th. der Verbindung lieferten BERZELIUS bei der Analyse: Kali 24,24, Scheelsäure 59,57, hypoth. trockne Flusssäure 11,39, Wasser 4,80.

D. *Scheelsaures Scheelsuboxydul-Natron.* — $\text{NaO, WO}^3 + \text{WO}^2, \text{WO}^3.$ — 1. Man leitet über glühendes zweifach-scheelsaures Natron trocknes Wasserstoffgas, so lange dieses Wasser bildet, und zieht durch Wasser das einfach-scheelsaure Natron aus. WÜHLER. — Hierbei verlieren 100 Th. 2fach-scheelsaures Natron im Mittel 1,576 Sauerstoff und bilden 1,82 Th. Wasser; oder es verlieren 2 At. 2fach-scheelsaures Natron 1 At. Sauerstoff und zerfallen dadurch in 1 At. einfach-scheelsaures Natron und in das Doppelsalz. $2(\text{NaO, 2WO}^3) + \text{H} = \text{NaO, WO}^3 + (\text{NaO, WO}^3 + \text{WO}^2, \text{WO}^3) + \text{HO.}$ MALAGUTI. [2. Man erhitzt entwässertes krystallisirtes zweifach-scheelsaures Natron im Porcellantiegel über der grofsen Weingeistlampe zum Schmelzen (oder schmelzt 7 Th. Scheelsäure (2 At.) mit 3 Th. kohlen saurem Natron (1 At.) zusammen), trägt allmählig soviel Scheelsäure hinein, als es aufzulösen vermag, und legt einzelne kleine Stücke Zinn hinein. An der Oberfläche des schmelzenden Zinns beginnt sogleich die Bildung goldgelber Würfel, die allmählig die ganze Masse

erfüllen. Die erkaltete Masse wird abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure behandelt. WRIGHT (*Ann. Pharm.* 79, 244). L. 7 — Nach 1 bleibt ein goldgelbes, schweres Pulver ungelöst, welches aus kleinen Würfeln besteht, völligen Metallglanz hat, selbst beim Streichen mit dem Polirstahl auf Papier; als feines Pulver in Wasser aufgerührt, lässt es das Licht mit grüner Farbe durchfallen. (Nach LAURENT liefert es ein blaues Pulver.) — [Nach 2 erhält man wohlausgebildete goldgelbe Würfel von vollkommenem Metallglanz, die, wenn man die Hitze nicht höher als bis zum Schmelzen des Salzes steigert und den Process nur kurze Zeit dauern lässt, Stecknadelkopfgröße erreichen. Spec. Gew. = 6,617. Vollkommener Leiter der Elektrizität. WRIGHT. L. 7 — Lässt sich im luftleeren Raume ohne Schmelzung und ohne Zersetzung glühen. WÖHLER.

	Oder:		MALAGUTI.		WÖHLER.	
NaO	31,2	8,14	Na	23,2	6,05	6,03
WO ²	112	29,23	3W	288	75,16	74,33
2WO ³	240	62,63	90	72	18,79	19,64
	353,2	100,00		353,2	100,00	100,00

Läuft, an der Luft geglüht, stahlblau an, und zerfließt allmählig von aussen nach innen fortschreitend, zu einer wasserhellen, nach dem Erkalten schmelzweißen Masse von [dreifach-?]scheelsaurem Natron, welche den innern Theil des Doppelsalzes vor der Oxydation schützt; verhält sich eben so in Sauerstoffgas, zeigt jedoch in diesem schwache Feuerentwicklung. Wird durch Chlorgas erst beim Glühen zersetzt, unter schwachem Glimmen, in sich sublimirendes [scheelsaures] Chlorscheel und in ein lauchgrünes Gemenge von Chlornatrium und vieler, durch Scheelsuboxyd grün gefärbter Scheelsäure. Wird durch Schmelzen mit Schwefel völlig in Zweifach-Schwefelscheelnatrium (II, 479) zersetzt. WÖHLER. 100 Th. Doppelsalz, mit Schwefel bei abgehaltener Luft geschmolzen, liefern 112,66 Schwefelscheelnatrium. MALAGUTI. $2(\text{NaO}, \text{WO}^3 + \text{WO}^2, \text{WO}^3) + 23\text{S} = 2(\text{NaS}, 3\text{WS}^2) + 9\text{SO}^2$; hiernach entsteht aus 1 At. $(\text{NaO}, \text{WO}^3 + \text{WO}^2, \text{WO}^3)$ 1 At. $(\text{NaS}, 3\text{WS}^2)$; ersteres wiegt 353,2, letzteres 423,2; es verhält sich $353,2:423,2 = 100:110,44$, was mit MALAGUTI's Versuch stimmt. — Das Doppelsalz wird durch Flusssäure zersetzt und gelöst, nicht durch die übrigen Säuren, selbst nicht durch kochende Salpetersäure, und auch nicht durch wässrige Alkalien. WÖHLER.

E. Fluor-Scheelnatrium mit scheelsaurem Natron. — $\text{NaF}, \text{WF}^3 + \text{NaO}, \text{WO}^3$. — Krystallisirt minder deutlich und ist leichter in Wasser löslich, als die Kaliumverbindung. BERZELIUS.

[490]

Fernere Verbindungen des Scheels.

Mit Mangan, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Silber; nicht mit Gold und Platin. Diese Legirungen haben eine braune Farbe und sind meistens spröde.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

M O L Y B D Ä N.

SCHÉELE. *Opusc.* 1, 200.

ILSEMANN. *Crell Ann.* 1787, 1, 407.

HEYER. *Crell Ann.* 1787, 2, 21 u. 124.

HJELM. *Crell Ann.* 1790, 1, 39; — 1791, 1, 179, 248, 266, 353 u. 429; 2, 59; — 1792, 1, 260; 2, 358; — 1794, 1, 238.

RICHTER. *Ueber die neuern Gegenstände der Chemie.* 1, 49; 2, 97; 10, 86.

HATCHETT. *Phil. Transact.* 1795, 323; auch *Crell Ann.* 1797, 1, 314, 417 u. 498.

BUCHOLZ. *Scher. J.* 9, 485. — Ferner: *A. Gehl.* 4, 598.

BRANDES. *Schw.* 29, 325 u. 331.

BERZELIUS. *Schw.* 22, 51. — *Ann. Chim. Phys.* 17, 5. — *Pogg.* 4, 153. *Pogg.* 6 331 u. 369. — *Pogg.* 7, 261.

Wasserblei, Molybdänum, Molybdène.

Geschichte. SCHÉELE entdeckte 1778 die Molybdänsäure in dem bis dahin mit dem Reifsblei verwechselt gewesenen Wasserblei; HJELM stellte aus ihr 1782 das Metall dar; BERZELIUS ermittelte die meisten seiner chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Nur in geringer Menge als Molybdänsäure (Molybdänocher), als Schwefelmolybdän (Wasserblei) und als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Die beim Verschmelzen der Kupferschiefer im Mansfeld'schen sich bildenden Eisensauen halten 9 bis 23 Proc. Molybdän. HEINE (*J. pr. Chem.* 9, 204).

Darstellung. 1. Durch heftiges Weißglühen irgend eines Oxyds des Molybdäns, oder des molybdänsauren Ammoniaks, oder des sauren molybdänsauren Kali's im Kohlentiegel. Die Reduction erfolgt leicht, auch schon vor dem Löthrohre auf der Kohle unter kohlen saurem Natron, allein zur Zusammenschmelzung ist heftige Hitze nöthig. BERZELIUS. — 2. Man leitet über in einer Porcellanröhre weißglühende Molybdänsäure, durch Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas, bis sich kein Wasser mehr erzeugt, und lässt den Apparat, während Wasserstoffgas hindurchzufließen fortfährt, erkalten. BERZELIUS. — 3. Man bringt die Molybdänsäure vor das Knallgasgebläse, CLARKE; — oder 4. in den Kreis der CHILDREN'schen Batterie (I, 384). CHILDREN.

[491] **Eigenschaften.** Das nach (1) erhaltene Metall ist silberweiß, stark metallglänzend; hat ein spec. Gew. von 7,5 HJELM, 8,62 BUCHOLZ; lässt sich in kleinen Theilchen breit drücken, ohne zu zerspringen; ritzt 12 löthiges Silber. Schmilzt selbst im heftigsten Essenfeuer nur unvollkommen, so dass man es nur zu kleinen Massen vereinigt erhalten hat. BUCHOLZ. — Das nach (2) dargestellte Molybdän ist ein aschgraues, sich an der Luft nicht veränderndes, durch den Strich Metallglanz annehmendes, die Elektricität leitendes Pulver. BERZELIUS. Das nach (3) dargestellte ist silberweiß, das nach (4) stahlgrau.

*Verbindungen des Molybdäns.**Molybdän und Sauerstoff.*

Das Molybdän verliert an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur nach einigen Tagen seinen Glanz; in ihr erhitzt, wird es braun, dann blau und endlich weiß, und zwar, bei hinlänglicher Erhitzung, unter Erglimmen, Rauchen und Bildung krystallisirter Molybdänsäure.

BERZELIUS. — Auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme ist das Molybdän unveränderlich; in der äußern beschlägt es die Kohle ziemlich nahe theils mit durchsichtigen glänzenden Krystallschuppen, theils mit einem Pulver von Molybdänsäure, in der Hitze gelblich, nach dem Erkalten weiß. Dieser Beschlag lässt sich zwar durch die äußere Flamme weiter treiben, lässt aber auf dem verlassenem Platze etwas dunkel kupferrothes Molybdänoxyd. PLATTNER. — Durch erhitzten Salpeter oxydirt sich das Molybdän mit Heftigkeit; durch erhitztes Kalihydrat nur langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung. BERZELIUS. Es zersetzt in der Glühhitze den Wasserdampf, und bildet erst blaues Oxyd, dann Molybdänsäure. REGNAULT. Es löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas, in erhitztem Vitriolöl unter Entwicklung von schwefliger Säure, und zwar, bei kleineren Mengen dieser Säuren als Molybdänoxyd, bei größeren des Vitriolöls als blaues Oxyd, bei größeren der Salpetersäure als Molybdänsäure, die sich zum Theil absetzt; die mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischte Salpetersäure bewirkt schnell Oxydation und Lösung. Auch wässriges Chlor wirkt oxydirend und auflösend. Flusssäure, Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, kochendes wässriges Kali und Wasser wirken nicht oxydirend. BUCHOLZ, BERZELIUS.

A. Molybdänoxydul. MoO.

Bildung. Alle Metalle, die das Wasser zersetzen, entziehen bei Gegenwart einer wässrigen stärkeren Säure dem Molybdänoxyd und der Molybdänsäure soviel Sauerstoff, dass Molybdänoxydul entsteht.

Darstellung. Man bringt in eine Flasche Quecksilber nebst einem gleichen Maasse wässrigem salzsauren Molybdänoxyd, [492] welches freie Säure enthält, und fügt hierzu nach und nach, so wie die Wirkung aufhört, in einzelnen Tropfen, flüssiges Kaliumamalgam. Die Lösung wird erst grünlich, dann schwarz und undurchsichtig. Fängt das Oxydul an niederzufallen, und scheint das Kalium nur noch durch das Wasser oxydirt zu werden, so gießt man die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, schlägt das schwarze Oxydulhydrat durch Ammoniak nieder, wäscht es aus, trocknet es im Vacuum über Vitriolöl, und glüht es dann bei abgehaltener Luft. Wäre keine überschüssige Salzsäure vorhanden, so würde Hydrat des Molybdänoxyds niederfallen, bevor es in Oxydul verwandelt ist, als dunkelbrauner, nicht als schwarzer Niederschlag. — 2. Man übersättigt eine concentrirte Lösung des molybdänsauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons mit Salzsäure, bis die gefällte Molybdänsäure wieder gelöst ist, digerirt die Flüssigkeit mit Zink, wodurch sie erst blau, dann rothbraun, dann schwarz wird, gießt sie vom Zink ab, versetzt sie nur mit so viel Ammoniak, dass fast bloß das Molybdänoxydul niederfällt, filtrirt, wäscht nach dem Abfließen der Flüssigkeit das Oxydulhydrat mehrmals mit ammoniakhaltendem Wasser, um das in kleiner Menge

mit niedergefallene Zinkoxyd auszuziehen, dann mit reinem kalten Wasser, presst aus, und trocknet und glüht, wie oben. Es bleibt etwas Zinkoxyd beim Molybdänoxydul. — 3. Digerirt man geschmolzene oder sublimirte Molybdänsäure längere Zeit mit Salzsäure und Zink, so verwandelt sie sich, ohne sich fast im Geringsten zu lösen, gänzlich in wasserfreies Oxydul. — Das so erhaltene Oxydul oxydirt sich, vielleicht weil der Sauerstoff leicht wieder in die Poren dringen kann, die er verlassen hatte, an der Luft schnell, unter erst purpurfarbiger, dann blauer Färbung. BERZELIUS.

Eigenschaften. Nach (1) oder (2) dargestellt, pechschwarz; nach (3) schwarz, und im Sonnenlicht dunkelmessinggelb, von der Krystallform der angewandten Molybdänsäure.

Nach BERZELIUS.		
Mo	48	85,71
O	8	14,29
MoO	56	100,00

$$(\text{MoO} = 598,52 + 100 = 698,52. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. Durch Kohle; durch Kalium.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Molybdänoxydulhydrat.* — Durch Fällung des salzsauren Molybdänoxyduls mit Ammoniak (s. oben); kann mit Wasser an der Luft gewaschen, muss aber im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich beim Trocknen an der Luft, durch anfangende Oxydation, blasser färbt. — Schwarz. — Verliert, im luftleeren Raume erhitzt, allmählig sein Wasser; das zurückbleibende Oxydul zeigt dann nahe bei der Rothglühhitze ein lebhaftes, schnell vorübergehendes Erglimmen. BERZELIUS.

[493] b. Die Säuren lösen nicht das trockne Oxydul, und nur schwierig sein Hydrat auf. Die *Molybdänoxydulsalze* sind in fester Gestalt dunkelgrau oder schwarz; ihre wässrige Lösung ist schwarz oder (besonders bei Ueberschuss von Säure) purpurfarben, und fast undurchsichtig, bei starker Verdünnung jedoch mit graubrauner Farbe durchsichtig. Sie schmecken rein zusammenziehend, nicht metallisch. Sie oxydiren sich an der Luft weniger leicht, als die Molybdänoxydsalze, und ihre wässrige Lösung lässt sich daher besser ohne Veränderung abdampfen. Hydrothion fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunschwarzes Schwefelmolybdän. Reine und kohlen saure Alkalien fällen schwarzes Oxydulhydrat, welches sich im Ueberschuss des kohlen sauren Ammoniaks, wenig in dem des kohlen sauren Kali's oder Natrons wieder löst. Phosphorsaures Natron fällt braunschwarzes phosphorsaures Molybdänoxydul. Hydrothion-Ammoniak fällt gelbbraunes Schwefelmolybdän, im Ueberschuss des Ammoniaksalzes löslich. War Zinkoxyd beigemischt, so bleibt dieses als Schwefelzink ungelöst. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit ihnen einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe löslich. Auch Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen rothbraunen Niederschlag. Klee säure ist ohne Wirkung.

[*Molybdänsesquioxyd* entsteht nach KOBELL, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure mit Kupfer kocht. (*J. pr. Chem.* 41, 158). W.]

[Wenn Molybdänsäure im ungelösten Zustande bei Abschluss der Luft mit Salzsäure und Kupfer behandelt wird, so entsteht nach HIRZEL (*Zeitschrift für*

Pharmacie 1850, Nr. 1, 2) Molybdänoxyd, wie auch schon BERZELIUS angegeben hat. L.]

B. Molybdänoxyd. MoO^2 .

Braunes oder violettbraunes Molybdänoxyd von BUCHOLZ.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt das Molybdän kürzere Zeit gelinde an der Luft. BUCHOLZ. — 2. Das Molybdänoxydul verbrennt an der Luft beim Erhitzen (und zwar, wenn es frei von Zinkoxyd ist, unter gelindem Verglimmen) zu Oxyd. BERZELIUS. — 3. Man glüht molybdänsaures Ammoniak heftig in einem verschlossenen Tiegel. BUCHOLZ. Das so erhaltene Oxyd enthält Molybdänsäure beigemischt, welche ihm eine hellere Farbe ertheilt und sich durch wässriges Kali oder Flusssäure ausziehen lässt. BERZELIUS. — 4. Man löst geröstetes Schwefelmolybdän in wässrigem kohlen-sauren Natron, dampft ab, filtrirt die Flüssigkeit von den niedergefallenen Theilen ab, dampft zur Trockne ab, glüht, löst das farblose Salz in Wasser, wobei fremde Stoffe ungelöst bleiben, filtrirt, dampft ab, mengt den gepulverten Rückstand innig mit $\frac{1}{2}$ Th. Salmiak, glüht im wohlbedeckten Tiegel, bis aller Salmiak verjagt ist, zieht das Kochsalz mit Wasser und die beigemischte Molybdänsäure mit kochendem verdünnten Kali aus, bringt aufs Filter, wäscht und trocknet. BERZELIUS.

Eigenschaften. Nach (4) bereitet: Im feuchten Zustande braunschwarz, im trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarbig glänzend, BERZELIUS; nach (3): krystallische, metallglänzende, dunkelkupferfarbige Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. BUCHOLZ.

[494]

			BERZELIUS.	BUCHOLZ.
Mo	48	75	75	73
20	16	25	25	27
MoO ²			100	100

($\text{MoO}^2 = 598,52 + 200 = 798,52$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch Kohle und Kalium zu Metall. Bleibt nach BERZELIUS unverändert beim Glühen im trocknen Chlorgas.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Molybdänoxydhydrat.* — Das gelbe Molybdänoxyd von BUCHOLZ. — 1. Man fällt die wässrige Lösung des Zweifach-Chlormolybdäns durch Ammoniak. — 2. Man digerirt eine concentrirte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure mit pulverigem Molybdän, bis die sich zuerst blaufärbende Flüssigkeit dunkelroth geworden ist, und fällt durch Ammoniak. — 3. Man digerirt Salzsäure mit Kupfer und mit Molybdänsäure, bis diese gelöst ist, und fällt die entstandene salzsaure Lösung von Molybdänoxyd und Kupferoxyd durch stark vorwaltendes Ammoniak, welches das Kupferoxyd wieder löst, und wäscht mit Ammoniak-haltendem Wasser aus. — Der Niederschlag wird auf dem Filter zuerst mit wässrigem Salmiak, dann mit Weingeist gewaschen, welche viel weniger lösend wirken, als reines Wasser, dann ausgepresst, und, um die Oxydation zu vermeiden, im luftleeren Raume über Vitriolöl getrocknet. — Das Hydrat ist im frischgefällten Zustande rostbraun, nach dem Trocknen schwarzbraun. — Lässt im Vacuum geglüht, das trockne braune Oxyd. — Der Luft dargeboten färbt es sich durch Bildung von etwas blauem Oxyd dunkler, und wird glänzend. Hieraus zieht Wasser zuerst blaues Oxyd mit etwas braunem aus, eine grüne Lösung bildend, und lässt das reinere Oxydhydrat. BERZELIUS.

β. *Wässriges Molybdänoxyd.* — Das Hydrat löst sich langsam und nicht reichlich in reinem Wasser auf. Die Auflösung ist gelb, bei völliger Sättigung dunkelroth, röthet Lackmus, schmeckt schwach herb, hinterher etwas metallisch, lässt das Hydrat bei Zusatz von Salmiak oder anderen Salzen fallen. In verschlossenen Gefäßen wochenlang aufbewahrt, gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. An der Luft freiwillig verdunstend, gelatinirt sie zuerst, und trocknet dann zu einem braunschwarzen Hydrat ein, welches sich nicht mehr in Wasser löst, und diesem bloß das erzeugte blaue Oxyd abtritt. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu *Molybdänoxydsalzen.* Das geglühte Oxyd löst sich nicht in wässrigen Säuren; nur dem kochenden Vitriolöl und dem kochenden wässrigen Weinstein theilt es ein wenig mit, und dann nichts mehr, auch bei Erneuerung der Säure. Es löst sich nur langsam in schmelzendem 2fach-schwefelsauren Kali oder Natron. — Man löst entweder das Hydrat in den Säuren; oder man digerirt überschüssiges Molybdän mit der Säure; in welcher man es lösen will, und tröpfelt, wenn dieses nicht schon verdünnte [495] Salpetersäure ist, von dieser so lange hinzu, bis die andere Säure mit Molybdänoxyd gesättigt ist; oder man digerirt überschüssiges Molybdän mit Molybdänsäure und mit der Säure, die das entstehende Oxyd lösen soll, z. B. mit Salzsäure, bis die blaue Farbe in Rothbraun übergegangen ist; oder man digerirt Kupfer mit Molybdänsäure und Salzsäure, welche dann Kupferoxyd und Molybdänoxyd zugleich löst. — Die Molybdänoxydsalze sind im wasserfreien Zustande fast schwarz, im wasserhaltigen roth und bilden mit Wasser rothbraune Auflösungen. Sie schmecken herb, etwas säuerlich, hinterher metallisch. Die wässrigen Lösungen haben Neigung, beim Erwärmen an der Luft, durch Oxydation, blau zu werden. Sie färben sich mit Zink schwarz und geben einen schwarzen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat. Hydrothion fällt aus ihnen erst nach einiger Zeit braunes Schwefelmolybdän. Sie geben mit Ammoniak oder Kali einen rostbraunen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Niederschlag, der sich bei nicht zureichendem Ammoniak wieder in der Flüssigkeit löst, und der bei großer Verdünnung nur dann erscheint, wenn durch Salmiakzusatz die Löslichkeit des Oxydhydrats in Wasser gehoben wird. Kohlensaures Kali und Natron erzeugen denselben Niederschlag, der sich jedoch in einem Ueberschuss derselben löst. Phosphorsaures Natron fällt sie braunweiss. Hydrothion-Ammoniak fällt gelbbraunes Schwefelmolybdän, im Ueberschuss des Ammoniaksalzes löslich. Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschuss des Cyanmetalls nicht löslich. Galläpfeltinctur ertheilt den Molybdänoxydsalzen, neben wenig graubraunem Niederschlag, eine tief rothbraune Farbe. Kleesäure bewirkt keinen Niederschlag. — Unlösliche Molybdänoxydsalze, mit wässrigem Kali oder Natron übergossen, werden an der Luft bald zersetzt durch Bildung von molybdänsaurem Alkali. BERZELIUS.

Zwischen das so eben beschriebene braune Oxyd und die Molybdänsäure fallen, ihrem Sauerstoffgehalt nach, das olivengrüne und das blaue Oxyd, welche aber wohl nicht als eigenthümliche Oxydationsstufen, sondern als Verbindungen

des braunen Oxyds mit verschiedenen Mengen von Molybdänsäure zu betrachten sind.

Olivengrünes Oxyd.

1. Digerirt man in einer verschlossenen Flasche bei 40 bis 60° 2 Th. gepulvertes Molybdän mit 1 Th. Molybdänsäure und sehr viel Wasser, so bildet sich nach einigen Tagen eine erst dunkelblaue, dann dunkelgrüne, sich dann nicht weiter verändernde Flüssigkeit, aus welcher Salmiakpulver das grüne Oxyd völlig niederschlägt, welches sich in reinem Wasser wieder löslich zeigt. — 2. Löst man braunes und blaues Oxyd zugleich in Salzsäure, so fällt Ammoniak hieraus einen ähnlichen grünen Niederschlag, welcher mit Salmiakhaltendem Wasser gewaschen werden kann, aus welchem jedoch Wasser das blaue Oxyd zieht, das braune als Hydrat zurücklassend. **BERZELIUS.** Mit diesem [496] Oxyde kommt nach **BERZELIUS**'s Vermuthung das durch Digestion des blauen Oxyds mit Molybdänpulver und Wasser erhaltene *hellblaue Oxyd* von **BUCHOLZ** überein.

Blaues Oxyd, BUCHOLZ's molybdänige Säure.

Bildung und Darstellung. 1. Man erhitzt das Metall oder das Oxydul oder braune Oxyd nicht zu lange an der Luft. — 2. Man setzt das Metall oder das Oxydhydrat, mit Wasser befeuchtet, längere Zeit der Luft aus, oder kocht es an der Luft mit Wasser. — 3. Man reibt 4 Th. Molybdänsäure mit 2 Th. Molybdän oder mit 3 Th. braunem Oxyd und mit wenig Wasser in der Wärme zu einem feinen Brei, kocht diesen mit wenig Wasser aus, gießt ab, reibt das ungelöst Bleibende wieder, kocht mit frischem Wasser aus und dampft die erhaltenen blauen Lösungen bei abgehaltener Luft, oder in Berührung mit etwas Metall ab, **BUCHOLZ.** — 4. Man mischt wässriges zweifach-molybdänsaures Ammoniak mit zweifach-salzsauerm Molybdänoxyd, worauf die Flüssigkeit sogleich dunkelblau wird und das blaue Oxyd fallen lässt, welches man auf einem Filter sammelt. Durch dieses geht eine hellblaue Flüssigkeit, wenn das molybdänsaure Ammoniak, eine grüne, wenn das salzsäure Molybdänoxyd im Ueberschuss angewandt worden war. Man wäscht das Hydrat auf dem Filter zuerst mit Salmiakhaltendem Wasser aus, welches sich nur wenig färbt, dann mit Weingeist oder mit kaltem Wasser, die jedoch mehr lösen, und trocknet es an der Luft, wobei es sich nicht oxydirt. **BERZELIUS.**

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Hydrat lässt sich durch Glühen im Vacuum vom Wasser befreien. **BERZELIUS.**

Das geglühte Oxyd ist fast schwarz. **BERZELIUS.**

Da das blaue Oxyd durch wechselseitige Zersetzung des zweifach-molybdänsauren Ammoniaks und des zweifach-salzsauern Molybdänoxyds entsteht, so muss es eine Verbindung sein von 1 At. (18 Proc.) Molybdänoxyd und 4 At. (82 Proc.) Molybdänsäure. $2(\text{NH}_3, 2\text{MoO}_3) + \text{MoO}_3, 2\text{HCl} = 2(\text{NH}_3, \text{HCl}) + \text{MoO}_3, 4\text{MoO}_3$. Die Analyse durch Ammoniak gibt in der That dieses Verhältniss. **BERZELIUS.**

Zersetzungen. Ammoniak oder Kali entziehen dem Hydrat Molybdänsäure und lassen das Oxyd zurück; (sehr verdünntes Alkali löst das ganze Hydrat, und setzt erst beim Kochen das Oxyd ab;) es gibt daher kein molybdänigsaures Salz. Eben so wirken stärkere Säuren auf das geglühte Oxyd. **BERZELIUS.**

Verbindungen. a. Mit Wasser. — a. *Hydrat des blauen Oxyds.* — Nach einer der 4 eben angegebenen Weisen darzustellen. Dunkelblaues Pulver, feinem Indig ähnlich; von bitterem, herben, metallischen Geschmacke, Lackmus stark röthend. **BUCHOLZ.**

b. *Wässriges blaues Oxyd.* — Das geglühte Oxyd theilt dem Wasser nur wenig blaue Färbung mit. Das Hydrat löst sich sehr reichlich in Wasser, besonders in heissem, ohne dass sich beim Erkalten etwas absetzt. Aus der sehr dunkelblauen Lösung, die bei großer Concentration Syrupconsistenz besitzt, **BUCHOLZ**, schlägt Salmiak den größten Theil des Hydrats nieder, doch bleibt sie noch blassblau. Beim Abdampfen an der Luft wird sie durch Oxydation blasser. **BERZELIUS.**

b. Mit Säuren zu *Molybdänsäure-Oxydsalzen*. Die Säuren bilden mit dem blauen Hydrat dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrup- oder extract-artige, dunkelblaue Massen liefern, und sich an der Luft, besonders in der Wärme, durch Oxydation entfärben. Kall entfärbt die blaue Lösung unter Fällung des braunen Oxydhydrats, bei grosser Verdünnung bleibt jedoch die Flüssigkeit blau; Salmiak fällt nur einige dieser Lösungen. BUCHOLZ, BERZELIUS.

c. In Weingeist ein wenig löslich.

[Zweifach molybdänsaures Molybdänoxyd.

Man erhitzt gewöhnliches molybdänsaures Ammoniak mit wenigstens der doppelten Menge Molybdänsäure im geschlossenen Tiegel zum Schmelzen und laugt nach dem Erkalten die überschüssige Molybdänsäure mit Ammoniak aus. — Fast metallglänzendes zwischen braunroth und violett gefärbtes Pulver. BERLIN.

Berechnung.		BERLIN.	
3 Mo	138	68,31	68,35
80	64	31,69	31,65
MoO ₃ .2MoO ₃ 202		100,00	100,00

Von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, von Salpetersäure leicht oxydirt. L.]

[497]

C. *Molybdänsäure*. MoO₃.

Findet sich als *Molybdänocher*.

Bildung. 1. Beim fortgesetzten Erhitzen des Molybdäns, oder seiner niedrigeren Oxyde, oder des Schwefelmolybdäns an der Luft. — 2. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben Körper. — 3. Beim Glühen des Metalls oder der Oxyde in Wasserdampf, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 356), oder mit Kalihydrat, LIEBIG *Kastn. Arch.* 2, 57), unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Darstellung. 1. Man löst Molybdän oder dessen niedrigere Oxyde in überschüssiger Salpetersäure, und dampft die Lösung entweder a) zur Trockne ab, und glüht den Rückstand gelinde; oder b) man lässt sie freiwillig verdunsten und sammelt die sich dabei als weisses Pulver abscheidende Molybdänsäure auf einem Filter, wäscht sie sie mit Wasser aus und trocknet sie. BERZELIUS. — 2. Man digerirt Schwefelmolybdän mit Salpetersäure, bis seine graue Farbe zerstört ist, dampft ab, und befreit die erzeugte Molybdänsäure durch Waschen mit Wasser von der Salpeter- und Schwefel-Säure. SCHEELÉ. — 3. Man röstet feingepulvertes, reines, natürliches Schwefelmolybdän bei erst stärkerer, dann schwächerer Hitze, bis es in der Hitze gelb, in der Kälte weiss erscheint. — 4. Aus unreinem, mit Quarz u. s. w. gemengten Schwefelmolybdän hat man zuvor molybdänsaures Ammoniak zu bereiten. (s. dieses.) Dieses erhitzt man dann längere Zeit in einem offenen Tiegel so gelinde, dass es nicht schmilzt. BERZELIUS. — Eben so dient hierzu das aus Gelbbleierz dargestellte molybdänsaure Ammoniak. WITTSTEIN.

Eigenschaften. Nach (1, b) bereitet: Weiss, leichte, poröse Masse, im Wasser sich in feine, seidenglänzende Krystallschuppen zertheilend; nach dem Glühen, wobei es blofs ein paar Procent nicht saures Wasser

verliert, weiß und zart, wie Talk; oder nach dem Schmelzen graulich- oder gelblich-weiße, strahlige Masse; oder nach der Sublimation glänzende, farblose, durchsichtige Blätter und Nadeln. Spec. Gewicht 3,46 BERGMAN. Färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen citronengelb. Schmilzt in der Rothglühhitze (bei Gehalt an Alkali leichter) zu einer braungelben Flüssigkeit; verflüchtigt sich in verschlossenen Gefäßen erst bei hoher Temperatur; an der Luft schon in der Schmelzhitze, als weißer Rauch, der sich über der geschmolzenen Säure zu einem krystallischen Sublimat verdichtet. Schmeckt scharf, metallisch. Röthet Lackmus. Sie verflüchtigt sich auf Platindrath in der blauen Flamme des Löthrohrs unter gelbgrüner Färbung derselben. PLATTNER. In der innern Flamme wird sie blau, dann braun; auf der Kohle schmilzt sie, zieht sich in dieselbe, und wird bei starkem Feuer zu, in der Kohle feinvertheiltem Metall reducirt, welches sich durch Schlämmen erhalten lässt. BERZELIUS.

[498]

	BERZELIUS.			BUCHOLZ.	
Mo	48	66,7	66,613	67 bis 68	
3 O	24	33,3	33,387	33 „ 32	
MoO ³	72	100,0	100,000	100	100

(MoO³ = 598,52 + 3 . 100 = 898,52. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Glühen mit Kalium oder Natrium (unter starker Feuerentwicklung), mit Kohle, mit Wasserstoffgas, durch Knallgasgebläse und durch starke galvanische Elektricität zu Metall. — 2. Durch Digeriren mit Salzsäure und Kaliumamalgam, Zink, oder andern, das Wasser zersetzenden Metallen in Oxydul. — 3. Durch Glühen in Verbindung mit Ammoniak, oder durch Digeriren mit Salzsäure und Molybdän oder Kupfer zu braunem Oxyd. — 4. Zu blauem Oxyd: Durch wenig Hydrothion bei Gegenwart von Wasser oder beim Erwärmen, unter Abscheidung von Schwefel; durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure; durch wässriges Hydriod unter Abscheidung von Iod und Bildung einer erst grünen, dann blauen Lösung; durch kochende Salzsäure unter Entwicklung von Chlor; durch Stickoxydgas, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung salpetriger Säure, KARSTNER (*Kästn. Arch.* 26, 465); durch salzsaures Zinnoxidul unter Bildung von Zinnoxid; durch Digestion mit Wasser und mit Molybdän. — 5. Zu Schwefelmolybdän durch überschüssiges Hydrothion, bei Gegenwart von Wasser oder beim Erhitzen. — Molybdänsäure, mit Molybdän geschmolzen, bleibt unverändert. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Molybdänsäure.* — Die Molybdänsäure löst sich nach BUCHOLZ in 500 Th. kaltem, in weit weniger heifsem, nach HATCHETT in 960 Th. heifsem Wasser auf. Die Lösung wird durch Einfach-Cyaneisenkalium nur bei Zusatz einer stärkeren Säure roth gefällt.

b. Mit stärkeren Säuren. Die Affinität der Molybdänsäure zu den übrigen Säuren ist sehr gering. Nach dem Glühen ist sie nur in kochendem wässrigen Weinstein ein wenig löslich; vor dem Glühen auch in einigen andern wässrigen Säuren. Die so erhaltenen Auflösungen sind theils farblos, theils gelb oder bräunlich. Sie werden durch Zink oder Zinn erst blau, dann grün, dann, unter Fällung von Molybdänoxidul, schwarz gefärbt; durch Digestion mit Kupfer dunkelroth. Salzsaures Zinnoxidul gibt einen grünblauen, in Salzsäure mit grünlicher Farbe löslichen Niederschlag. Hydrothion in geringerer Menge färbt sie blau;

in größerer erzeugt es einen schwarzbraunen Niederschlag (Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und Schwefel, BERZELIUS); die darüber stehende Flüssigkeit ist grün und setzt nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen, noch braunes Schwefelmolybdän ab; doch bleibt etwas Molybdän gelöst. Hält die Lösung nur sehr wenig Molybdänsäure, so gibt sie mit überschüssigem Hydrothion eine grüne Flüssigkeit, die erst bei längerem [499] Stehen oder beim Erhitzen braunes Schwefelmolybdän absetzt. Gleich dem Hydrothion verhält sich das Hydrothion-Ammoniak. BUCHOLZ, BERZELIUS.

— Einfach - Cyaneisenkalium erzeugt einen dicken, rothbraunen, im überschüssigen Cyanmetall, so wie in Ammoniak löslichen Niederschlag, BERZELIUS, Anderthalb-Cyaneisenkalium einen etwas helleren, ebenfalls in Ammoniak löslichen, H. ROSE, und Galläpfeltinctur einen grünen, SMITHSON.

c. Mit den salzfähigen Basen erzeugt sie die *molybdänsauren Salze, Molybdates*. Sie treibt aus wässrigen kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus. Sie bildet vorzüglich einfach- und zweifach-saure Salze. Die Salze sind meistens farblos oder gelb; sie schmecken, wenn sie in Wasser löslich sind, schwach metallisch. Sie sind feuerbeständig, wenn die Basis nicht flüchtig ist. Bei Gegenwart von wenig Wasser scheidet concentrirte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, in sehr kleiner Menge zugefügt, weiße käsige Molybdänsäure aus ihnen ab, welche sich in einem geringen Ueberschusse dieser Säuren oder in viel Wasser wieder löst; Phosphor- und Klee-Säure bewirken nicht diese Abscheidung. [Fügt man Phosphorsäure oder eine dieselbe enthaltende Flüssigkeit zu der Lösung eines molybdänsauren Alkali's, das mit Salzsäure angesäuert ist, so wird die Flüssigkeit gelb und setzt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab. (Vergl. übermolybdänsaures Ammoniak.) Diese Reaction hat sich als so empfindlich bewährt, dass sie zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Phosphorsäure dienen kann. W.] — [Durch Erhitzen wird die Ausscheidung beschleunigt. L.] Die mit stärkeren Säuren übersättigten molybdänsauren Salze zeigen nach BERZELIUS die so eben unter b angeführten Verhältnisse. Die molybdänsauren Salze [das molybdänsaure Ammoniak, nicht das molybdänsaure Kali, Gw.] geben beim Erhitzen mit Vitriolöl sogleich, oder nach dem Erkalten, eine blaue Masse. SMITHSON. Die Salze liefern in der innern Löthrohrflamme auf der Kohle mit kohlen-saurem Natron metallisches Molybdän, oder eine Legirung desselben mit dem Metall der Basis; Borax und Phosphorsalz färben sie in der innern Flamme braun. — Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien lassen, mit Salmiak gemengt und geglüht, Molybdänoxyd neben, durch Wasser ausziehbarem, Chlormetall. BERZELIUS. Die gelösten molybdänsauren Alkalien geben mit wenig salzsaurem Zinnoxidul eine blaue Färbung; mit mehr einen schmutzig-blauen Niederschlag, in Vitriolöl mit schön blauer Farbe löslich; mit noch mehr Zinnsalz einen schmutzig-grünen, in Vitriolöl mit schön grüner Farbe löslich. — Nur das molybdänsaure Ammoniak, Kali und Natron ist leicht in Wasser löslich, die übrigen Salze lösen sich schwierig oder nicht in Wasser. Die in Wasser gelösten molybdänsauren Salze der löslicheren Alkalien färben sich durch Hydrothion gelb, unter Bildung von Dreifach-Schwefelmolybdänmetall, und geben dann mit Säuren einen braunen Niederschlag von Dreifach-Schwefelmolybdän; sie fällen die Salze der erdigen

Alkalien und Erden mit weißer und die der schweren Metalloxyde mit verschiedenen Farben, z. B. die des Bleioxyds oder Silberoxyds mit weißer, die des Eisenoxyds mit gelblicher, die des Quecksilberoxyds mit [500] gelbweisser. BERZELIUS. Mit Galläpfeltinctur geben sie nach SMITHSON einen rothgelben Niederschlag, der bei Säurezusatz grün wird. [Das Gemisch ist dunkelrothbraun, aber klar; ein Tropfen Salzsäure macht dann einen dicken schmutzig-braunen Niederschlag, welcher sich durch mehr Säure in zarte, rothbraune Flocken verwandelt.]

Kein Oxyd des Molybdäns ist mit Kohlensäure verbindbar. BERZELIUS.

Molybdän und Boron.

A. *Boraxsaures Molybdänoxydul*. — Dunkelgrauer, beim Trocknen schwarz werdender, nicht in Wasser, wenig in wässriger Boraxsäure löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

B. *Boraxsaures Molybdänoxyd*. — a. Salzsäures Molybdänoxyd gibt mit boraxsaurem Ammoniak einen rostgelben, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. — b. Das Molybdänoxydhydrat löst sich in siedender Boraxsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen zur Gallerte geseht, das neutrale Salz absetzend. BERZELIUS.

C. *Boraxsaure Molybdänsäure*. — Boraxsäure löst beim Kochen mit Wasser die Molybdänsäure auf, und bildet, wenn die letztere vorwaltet, eine, gleich Terpentin, klebrige, undurchsichtige Flüssigkeit. Die Auflösung wird beim Erkalten milchig, und gibt ein farbloses Filtrat, welches beim Abdampfen farblose, durch Weingeist in ein gelbes Pulver und in sich auflösende (sehr wenig Molybdänsäure haltende) Boraxsäure zu zersetzende Krystalle lässt. BERZELIUS.

Molybdän und Phosphor.

A. *Phosphor-Molybdän*. — Von PELLETIER dargestellt, aber nicht genauer untersucht.

B. *Phosphorsaures Molybdänoxydul*. — a. *Halb*. — Man fällt salzsaures Molybdänoxydul durch gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron. Dunkelgrauer Niederschlag, im Ueberschuss des salzsauren Molybdänoxyduls löslich.

b. *Saures*. — Die Auflösung des Oxydulhydrats in wässriger Phosphorsäure gibt beim Abdampfen eine dunkelpurpurne, syrupartige, zerfließende, in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe lösliche Masse. BERZELIUS.

C. *Phosphorsaures Molybdänoxyd*. — a. *Einfach*. — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Ammoniak fällt aus 2fach-salzsaurem Molybdänoxyd hellrothe Flocken, wobei die Flüssigkeit durch etwas, gelöst bleibendes, Salz gelb gefärbt bleibt.

b. *Saureres*. — Die gesättigte Auflösung des Molybdänoxydhydrats in wässriger Phosphorsäure trocknet beim freiwilligen [501] Verdunsten zu einer rothen, durchsichtigen, zähen, nicht krystallischen Masse ein, in Ammoniak mit rother Farbe löslich, aber nach 1 Stunde wieder größtentheils daraus niederfallend. BERZELIUS. — Eine ähnliche Verbindung erhielt BUCHOLTZ beim längeren, zuletzt bis zum Glühen gesteigerten, Erhitzen von Molybdän mit Phosphorsäure als eine graublaue, sehr sauer und

hinterher metallisch schrumpfend schmeckende, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliche Masse.

D. *Phosphorsaure Molybdänsäure*. — a. *Basischere*. — Noch feuchte Molybdänsäure bildet, mit wenig wässriger Phosphorsäure digerirt, ein citrongelbes, nicht in Wasser lösliches Salz. BERZELIUS.

b. *Saurere*. — Bei größerem Verhältniss der wässrigen Phosphorsäure löst sich in der Wärme das zuerst gebildete Salz a zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen eine zähe, nicht krystallische, wasserhelle, sehr herb schmeckende, leicht in Wasser und in Weingeist lösliche Masse lässt. Die weingeistige Lösung ist gelb, wird beim Verdunsten blau und lässt einen braunen, undurchsichtigen Rückstand, der sich in Wasser wieder mit blauer Farbe löst. BERZELIUS.

Molybdän und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefel-Molybdän*. — *Molybdänsulfuret*. — Findet sich als *Wasserblei* oder *Molybdänglanz*. — Bleibt zurück beim Erhitzen der höheren Schwefelungsstufen des Molybdäns. Bildet sich beim Glühen der Molybdänsäure mit Schwefel. — X-System des natürlichen 6gliedrig; Fig. 135 u. 138; leicht spaltbar nach p. Spec. Gew. 4,6; weicher als Kalkspath; milde und fettig anzufühlen. Bleigrau, metallglänzend; färbt auf Porcellan grünlich ab. — Das künstliche ist ein schwarzes, glänzendes Pulver.

	Wasserblei.		BUCHOLZ. BRANDES. SEYBERT.		
Mo	48	60	60	59,6	59,42
2 S	32	40	40	40,4	39,68
MoS ²	80	100	100	100,0	99,10

Es ist bei abgehaltener Luft auch in hoher Hitze unschmelzbar und unveränderlich, und wird nach H. Rose beim Glühen in trockenem Wasserstoffgas nicht zersetzt. — An der Luft erhitzt, wird es zu Molybdänsäure, unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Vor dem Löthrohr auf Kohle entwickelt es schweflige Säure, beschlägt die Kohle gelbweiss, verbrennt aber sehr schwierig und unvollständig, BERZELIUS; an Platindrath färbt es die äussere Flamme zeisiggrün. KOBELL. Färbt die mit Salpeter versetzte Boraxperle in der innern Flamme dunkler, in der äussern heller braun. — Zersetzt den Wasserdampf in der Rothglühhitze wenig, in stärkerer mehr. REGNAULT. — Verpufft mit Salpeter zu molybdänsaurem Kali. Löst sich leicht in erwärmter Salpetersalzsäure als Molybdän- und Schwefel-Säure. [502] Wird durch Salpetersäure leicht oxydirt. Löst sich in kochendem Vitriolöl, unter Entwicklung von schwefeliger Säure, zu einer blauen Flüssigkeit. BERZELIUS. Das Verhalten gegen Bleoxyd in der Glühhitze s. bei BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 251).

B. *Dreifach-Schwefel-Molybdän*. — *Molybdänsulfid*, *Molybdänschwefel*. — Bildet sich bei der Zersetzung der Molybdänsäure durch Hydrothion. — 1. Man sättigt die concentrirte Lösung eines molybdänsauren Salzes mit Hydrothion, fügt hierzu eine stärkere Säure im Ueberschuss, digerirt mit derselben den Niederschlag, um das etwa mit niedergerissene Hydrothion-Alkali zu zersetzen, und wäscht mit Wasser aus, welches jedoch wieder eine kleine Menge löst. — 2. Man fällt die Auflösung der Molybdänsäure in einem doppelt-hydrothionsauren Alkali durch eine stärkere Säure. Das so gefällte Schwefelmolybdän

hält leicht Schwefel oder Molybdänsäure beigemengt. — Im feuchten Zustande rothbraun; nach dem Trocknen schwarzbraunes Pulver, welches auf Porcellan oder Papier einen schwarzbraunen Strich gibt. BERZELIUS.

BERZELIUS.			
Mo	48	50	49,72
3S	48	50	50,28
MoS ³	96	100	100,00

Verliert, bei abgehaltener Luft erhitzt, das dritte At. Schwefel und wird zu stark metallglänzendem Zweifach-Schwefelmolybdän. Bildet, feucht der Luft dargeboten, etwas Schwefelsäure, die das Papier des Filters mürbe macht. Löst sich schwierig, außer beim Kochen, in concentrirter Kalilauge, wobei es theilweise in KS, MoS^3 verwandelt wird. — Löst sich etwas in Wasser, besonders in heissem, mit dunkelgelber Farbe. BERZELIUS. In der Lösung lässt sich auch $\text{MoO}_3, 3\text{HS}$ annehmen.

Das Dreifach-Schwefelmolybdän vereinigt sich mit basischeren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelmolybdän-Metallen* oder *Sulfomolybdaten* oder *molybdänschwefeligen Salzen*. Sie halten auf 1 At. basisches Schwefelmetall 1 bis 3 At. Schwefelmolybdän. — a. Die in Wasser löslichen Verbindungen dieser Art erhält man: 1. Indem man durch die concentrirte Lösung eines molybdänsauren Salzes Hydrothion leitet und abdampft. Bei verdünnter Lösung erfolgt die Absorption langsamer. — (z. B.: $\text{K}_2\text{O}, \text{MoO}_3 + 4\text{HS} = \text{KS}, \text{MoS}^3 + 4\text{HO}$). — Die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbrothe, oder, bei Eisengehalt, rothbraune Farbe an. — 2. Indem man Dreifach-Schwefelmolybdän in einem wässrigen Schwefelmetall (oder Hydrothion-Alkali) löst. Ist es ein Zweifach-Hydrothion-Alkali, so erfolgt die Auflösung unter Entwicklung von Hydrothion, und in der Kälte nur langsam. Beim Kochen des Zweifach-Schwefelmolybdäns mit einem wässrigen Alkali, besonders mit Baryt, Strontian oder Kalk, und Schwefel entsteht zuerst Zweifach-Schwefelalkalimetall, dann die Verbindung des Einfach-Schwefelalkalimetalls mit Dreifach-Schwefelmolybdän. [503] — b. Die unlöslichen Verbindungen erhält man durch Fälln der löslichen Verbindungen mit den Erd- und schweren Metall-Salzen.

Die in Wasser löslichen Verbindungen sind zum Theil krystallisirbar, und dann öfters bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem roth; die übrigen sind schön roth, jedoch bei Ueberschuss von Schwefelmolybdän dunkler und bei Eisengehalt braun.

Die Dreifach-Schwefelmolybdän-Metalle zersetzen sich ganz oder größtentheils, bei abgehaltener Luft geglüht; entweder nimmt das andere Schwefelmetall das dritte At. Schwefel des Schwefelmolybdäns auf, wenn es dessen-fähig ist, und es bildet sich ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und einem andern, durch Wasser ausziehbaren, Zweifach-Schwefelmetall (so bei Kalium und Natrium, bei welchen zugleich die Zersetzung der Verbindung, auch in heftiger Glühhitze, unvollständig bleibt); oder das dritte At. Schwefel entweicht als Dampf, und es bleibt eine Verbindung oder ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und dem andern Einfach-Schwefelmetall.

Nur die Verbindungen des Dreifach-Schwefelmolybdäns mit den Schwefelmetallen der Alkalien und der Bittererde sind in Wasser löslich, und zwar mit rother, bei Ueberschuss des Schwefelmolybdäns mit

bräunlicher, bei Ueberschuss des andern Schwefelmetalls mit rothgelber Farbe. (In diesen Lösungen lässt sich auch ein Hydrothion-Doppelsalz annehmen, z. B. in der Lösung der Kaliumverbindung, durch Zersetzung von 4 At. Wasser: $\text{KO, HS} + \text{MoO}_3, 3\text{HS}$). — Kocht man diese Lösungen längere Zeit bei abgehaltener Luft, so setzen sie, besonders, wenn in ihnen das Dreifach-Schwefelmolybdän vorwaltet, (unter Entwicklung von Hydrothiongase) Zweifach-Schwefelmolybdän und eine Verbindung des basischen Schwefelmetalls mit Vierfach-Schwefelmolybdän ab. — An der Luft halten sich diese Lösungen ziemlich gut, wenn sie concentrirt sind, und auf 1 At. des andern Schwefelmetalls mehr als 1 At. Schwefelmolybdän enthalten. Wartet dagegen das Schwefel-Alkalimetall (oder Hydrothion-Alkali) vor, oder ist freies Alkali vorhanden, oder ist die Lösung verdünnt, so färbt sie sich allmählig dunkler unter Bildung von unterschwefligsaurem Alkali und einer Verbindung des Schwefel-Alkalimetalls mit überschüssigem Dreifach-Schwefelmolybdän; diese zersetzt sich dann auch, wiewohl sehr langsam, unter Absatz von Dreifach-Schwefelmolybdän, und die darüber stehende blaue Flüssigkeit hält Alkali, theils in Verbindung mit Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure und blauem Molybdänoxyd. — Säuren schlagen aus diesen wässrigen Lösungen, unter Entwicklung von Hydrothion, Dreifach-Schwefelmolybdän nieder. — Metalloxyde, welche leicht ihren Sauerstoff verlieren, bilden [504] mit diesen Lösungen molybdänsaures Alkali und ein neues Schwefelmetall, welches mit dem unzersetzt bleibenden Theil des Dreifach-Schwefelmolybdäns in Verbindung tritt. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdän*. — *Molybdänübersulfid* oder *Uebermolybdänschwefel* von BERZELIUS. — Man sättigt zweifach-molybdänsaures Kali mit Hydrothion, kocht die fast schwarze Flüssigkeit, welche KS, MoS_3 gelöst und eine Verbindung von KS mit überschüssigem MoS_3 in sich vertheilt enthält, einige Stunden in einer Retorte, wobei sich Hydrothion entwickelt und der Niederschlag zunimmt, filtrirt nach dem Erkalten, trennt, so weit dieses geht, durch Abschlämmen das leichtere schwarze Pulver des Zweifach-Schwefelmolybdäns von den rothen Krystallschuppen des Vierfach-Schwefelmolybdän-Kaliums, wäscht diese auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende mit Salzsäure nicht mehr schwarzbraun, sondern roth gefällt wird, löst dann die auf dem Filter befindlichen rothen Schuppen in kochendem Wasser, wobei Zweifach-Schwefelmolybdän zurückbleibt, fällt die erhaltene dunkelrothe Auflösung durch überschüssige Salzsäure, und wäscht das niedergeschlagene Vierfach-Schwefelmolybdän auf dem Filter aus. BERZELIUS.

Das frisch gefällte Vierfach-Schwefelmolybdän ist ein dunkelrother, durchscheinender, voluminöser Niederschlag; dieser schrumpft beim Trocknen bedeutend ein, zu einer grauen, metallglänzenden, grobkörnigen Masse, welche, mit Wasser gerieben, ein zimmetbraunes Pulver liefert. BERZELIUS.

BERZELIUS.

Mo	48	42,86	
4S	64	57,14	56,07 bis 55,8
MoS ⁴	112	100,00	

Gibt, für sich destillirt, etwas schweflige Säure und Wasser (daher auch BERZELIUS bei der Analyse zu wenig Schwefel erhielt), dann Schwefel, und lässt Zweifach-Schwefelmolybdän. Ist weder durch kochendes Wasser, noch durch Säuren zersetzbar. BERZELIUS.

Das Vierfach-Schwefelmolybdän ist mit basischeren Schwefelmetallen verbindbar zu *Vierfach-Schwefelmolybdän-Metallen* oder *Supersulfomolybdaten* oder *molybdänüberschweifigen Salzen*. — *Darstellung*. 1. Auf dem bei der Bereitung des Vierfach-Schwefelmolybdäns (s. oben) angegebenen Wege. — 2. Beim Kochen von überschüssigem Zweifach-Schwefelmolybdän mit concentrirter Kalilauge und Filtriren nach dem Erkalten erhält man eine schwach gefärbte Flüssigkeit und auf dem Filter ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und Vierfach-Schwefelmolybdän-Kalium, [505] welches letztere sich durch kochendes Wasser ausziehen lässt. — 3. Durch doppelte Affinität.

Die Vierfach-Schwefelmolybdän-Metalle sind pulvrig, selten krystallisch; bald roth, bald rothgelb.

Sie werden sämmtlich beim stärkeren Erhitzen für sich zersetzt. Bloß die Verbindungen des Vierfach-Schwefelmolybdäns mit Schwefel-Ammonium, -Kalium, -Natrium, -Lithium sind in Wasser löslich, zwar kaum in kaltem, aber in heißem mit tief rother Farbe, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen; und diese Lösungen lassen, mit stärkeren Säuren versetzt, unter Entwicklung von Hydrothion, Vierfach-Schwefelmolybdän fallen. BERZELIUS. Nimmt man in der wässrigen Lösung ein Hydrothion-Doppelsalz an, so müsste dieses eine bis jetzt unbekannte Oxydationsstufe des Molybdäns, MoO^3 , enthalten: z. B. $\text{KS}, \text{MoS}^3 + 5\text{HO} = \text{KO}, \text{HS} + \text{MoO}^3, 4\text{HS}$.

D. Schwefelsaures Molybdänoxydul. — a. *Basisch*. — 1. Man bringt zu wässriger Schwefelsäure überschüssiges Molybdänoxydulhydrat. — 2. Man zersetzt das abgedampfte neutrale Salz durch Wasser. — 3. Man fügt zu der sauren Lösung von c etwas Ammoniak. — Graubraun, aufgequollen, nicht in Wasser löslich.

b. *Neutrales*. — Man reibt das trockne Oxydulhydrat mit einer angemessenen Menge Vitriolöl. — Pechschwarze, zähe Masse; wird durch Wasser in zurückbleibendes basisches und sich lösendes saures Salz zersetzt.

c. *Saures*. — Durch Zersetzen von b mit Wasser; oder durch Auflösen des Oxydulhydrats in wässriger Schwefelsäure. Die fast schwarze Lösung gibt beim Abdampfen eine schwarze, zähe, nicht krystallische Masse. Diese verwandelt sich beim stärkeren Erhitzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure, erst in schwefelsaures Molybdänoxyd, dann in eine blaue Verbindung von Schwefelsäure mit dem blauen Oxyd. Das saure Oxydulsalz, mit noch mehr Schwefelsäure gemischt und sich selbst überlassen, nimmt eine Purpurfarbe an. BERZELIUS.

E. Schwefelsaures Molybdänoxyd. — Man löst das Molybdän in erhitztem Vitriolöl, oder, unter Zusatz von Salpetersäure, in verdünnter Schwefelsäure; oder man löst das Molybdänoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure; oder man erhitzt salzsaures Molybdänoxyd mit Schwefelsäure. — Das trockne Salz ist schwarz; es färbt sich beim

Abdampfen in zu hoher Temperatur hellblau; es löst sich in Wasser mit rother Farbe. BERZELIUS.

F. *Schwefelsaure Molybdänsäure*. — a. *Basischere*. — Durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Molybdänsäure erhält man eine trübe, milchige Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelatinirt und hellgelbe Flocken einer gleichsam basischen Verbindung absetzt, welche sich [506] wenig in Wasser und nicht in Weingeist löst, durch diesen jedoch grün gefärbt wird. BERZELIUS.

b. *Saurere*. — Die Lösung von nicht überschüssiger Molybdänsäure in verdünnter Schwefelsäure ist hellgelb und trocknet zu einer citrongelben, krystallischen, an der Luft zerfließenden, jedoch nur zum Theil in Wasser löslichen Masse ein. BERZELIUS. — Die Auflösung der Molybdänsäure in Schwefelsäure gibt beim Verdunsten keine Krystalle; zersetzt man dagegen molybdänsauren Baryt durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure, so erhält man beim Verdunsten der Lösung über Vitriolöl Krystalle. ANDERSON (*Jahresber.* 22, 161).

	ANDERSON.		
MoO ³	72	34,29	32,8
3 SO ³	120	57,14	57,3
2 HO	18	8,57	9,9
MoO ³ , 3SO ³ + 2 Aq	210	100,00	100,0

Molybdän und Iod.

A. *Gewässertes Einfach-Iodmolybdän* oder *Hydriod-Molybdänoxydul*. — Das Iod wirkt nicht auf glühendes Molybdän. Durch Auflösen des Oxydulhydrats in wässrigem Hydriod erhält man eine Verbindung, welche sich in allen Stücken wie salzsaures Molybdänoxydul verhält. BERZELIUS.

B. *Gewässertes Zweifach-Iodmolybdän* oder *Zweifach-Hydriod-Molybdänoxyd*. — Das Oxydhydrat gibt mit wässrigem Hydriod eine rothe Auflösung. Diese lässt, an der Luft freiwillig verdunstend, einen krystallischen Rückstand, welcher bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem braun ist, sich beim Erhitzen in entweichendes Hydriod und bleibendes Oxyd zersetzt, und völlig in Wasser löslich ist. BERZELIUS.

Molybdän und Chlor.

A. *Einfach-Chlormolybdän*. — Fast glühendes Molybdän absorbirt den Dampf des Zweifach-Chlormolybdäns, den man darüber leitet, und verwandelt sich in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse. Aus dieser zieht Wasser nur wenig salzsaures Molybdänoxydul mit schwacher Purpurfarbe; das übrige rothe Einfach-Chlormolybdän ist in kochendem Wasser und in Salzsäure unauflöslich, zerfällt aber durch wässriges Kali in salzsaures Kali und reines Molybdänoxydulhydrat. In einer luftbaltigen Röhre geglüht, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, sublimirt es sich als eine dunkelziegelrothe, verworren krystallisirte Masse, welche (bis auf etwas durch die Luft erzeugtes Zweifach-Chlormolybdän), gleich dem nicht sublimirten, nicht in Wasser löslich, aber ebenfalls durch Kali [507] zersetzbar ist. — Dagegen liefert das rothe Einfach-Chlormolybdän

beim Glühen im luftleeren Raum ein dunkelgrünes, in Wasser zu salzsauerm Molybdänoxydul lösliches Sublimat, welches ganz dieselbe Zusammensetzung hat, wie die rothe Verbindung. Also 2 isomere Modificationen, wie beim Chlorchrom. BERZELIUS.

Gewässertes Einfach-Chlormolybdän oder salzsaures Molybdänoxydul. — Man sättigt wässrige Salzsäure mit Oxydulhydrat. Die sehr dunkelbraune Auflösung gibt beim Abdampfen eine schwarze, zuerst zähe, dann rissige Masse, die wieder größtentheils in Wasser löslich ist, aber beim weitem Austrocknen im luftleeren Raume, unter Verlust von Salzsäure und Wasser, in eine schwarze, pulverige, nicht in Wasser lösliche Verbindung von Molybdänoxydul und Einfach-Chlormolybdän zerfällt. BERZELIUS.

B. Zweifach-Chlormolybdän. — Chlorgas wirkt nicht auf kaltes Molybdän. Erhitzt man das Molybdän gelinde in Chlorgas, welches frei von Luft ist, so zeigt sich auf seiner Oberfläche eine bald vorübergehende Feuererscheinung, und es bildet sich ein sehr dunkelrother Dampf, welcher sich zu schwarzgrauen, metallglänzenden, dem Iod sehr ähnlichen Krystallen verdichtet. Das Zweifach-Chlormolybdän ist sehr leicht schmelzbar, gesteht beim Erstarren wieder krystallisch; sublimirt sich bei gelinder Hitze; raucht an der Luft und zerfließt dann; löst sich in Wasser mit heftiger, bis zum Kochen gehender, Wärmeentwicklung. Liefert, in einem lufthaltigen Gefäße aufbewahrt, durch Absorption von Sauerstoff, allmählig ein weißes Sublimat von molybdänsauerm Dreifach-Chlormolybdän. [Sollte hierbei zugleich freies MoCl^3 entstehen? $6\text{MoCl}^2 + 6\text{O} = \text{MoCl}^3, 2\text{MoO}^3 + 3\text{MoCl}^3$.] Es ist mit Salmiak (nicht mit Chlor-Kalium oder -Natrium) verbindbar. BERZELIUS.

Gewässertes Zweifach-Chlormolybdän oder zweifach-salzsaures Molybdänoxyd. — 1. Das an der Luft zerfließende Zweifach-Chlormolybdän bildet eine zuerst schwarze, dann blaugrüne, dann, bei stärkerem Wasserzutritt, grüngelbe, dann tief dunkelrothe, dann rostfarbene und endlich gelbe Flüssigkeit. — 2. Auch kann man das Oxydhydrat in Salzsäure oder das Molybdän in Salzsäure, der man Salpetersäure zutröpfelt, lösen. — Die concentrirte Lösung hält sich an der Luft ziemlich, und lässt beim Abdampfen schwarzes Zweifach-Chlormolybdän; die verdünnte färbt sich an der Luft durch Oxydation erst grün, dann blau. BERZELIUS.

Eine solche Auflösung des blauen Molybdänoxyds in Salzsäure erhält man auch durch Behandeln des Metalls mit wässrigem Chlor; durch Erhitzen der salzsauren Molybdänsäure mit Molybdän, Molybdänoxydul, Molybdänoxyd, Zink, Zinn oder Weingeist, oder durch Versetzen mit wenig Hydrothion u. s. w. Sie hat eine schön dunkelblaue Farbe, welche an der Luft, durch Oxydation, allmählig verschwindet, und gibt beim [508] Kochen mit Kali einen braunen Niederschlag von Oxydhydrat, während molybdänsaures Kali gelöst bleibt.

C. Gewässertes Molybdänoxyd-Zweifach-Chlormolybdän oder einfach?-salzsaures Molybdänoxyd. — Vielleicht $\text{MoO}^2, \text{MoCl}^2$ oder MoO^2, HCl . — Man sättigt wässrige Salzsäure oder das wässrige zweifach-salzsaure Molybdänoxyd völlig mit Oxydhydrat. Die erhaltene Auflösung lässt beim freiwilligen Verdunsten eine dunkle, nicht krystallische, sich leicht bläuende Masse, welche sich leicht in Wasser löst.

D. Molybdänsaures Dreifach-Chlormolybdän. — H. ROSE entdeckte die Natur dieser Verbindung, die früher für Dreifach-Chlormolybdän

gehalten wurde. — 1. Man leitet über erwärmtes trocknes Molybdänoxyd trocknes Chlorgas; die Verbindung sublimirt sich. BERZELIUS. — $3\text{MoO}_2 + 3\text{Cl} = \text{MoCl}_3, 2\text{MoO}_3$ — Man muss das Molybdänoxyd darstellen, indem man Molybdänsäure bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas nicht völlig reducirt; das durch Glühen des molybdänsauren Natrons mit Salmiak erhaltene Oxyd (II, 488, 4) scheint metallisches Molybdän beigemengt zu enthalten, daher es bei der Behandlung mit Chlor zugleich Zweifach-Chlormolybdän liefert. H. ROSK. — 2. Man dampft Molybdänsäure mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali in einer Retorte ab, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, bringt dann Kochsalz hinein und erhitzt bis zur Sublimation. Die so erhaltene Verbindung ist jedoch bräunlich, und es mischt sich ihr gegen das Ende Zweifach-Chlormolybdän bei. — Eine Auflösung der Molybdänsäure in Vitriolöl gibt bei der Destillation kein molybdänsaures Chlormolybdän, sondern erst Salzsäure, dann Schwefelsäure, welche sehr wenig Molybdänsäure enthält. H. ROSE.

Gelbweiße, zarte Krystallschuppen, nicht schmelzbar, schwieriger als das Zweifach-Chlormolybdän, jedoch noch unter der Glühhitze verdampfend, von scharfem, herben, bitterm und säuerlichen Geschmack; sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. BERZELIUS.

H. ROSK.

3 Mo	144	48,29	48,22
3 Cl	106,2	35,61	35,66
6 O	48	16,10	16,12
$\text{MoCl}_3, 2\text{MoO}_3$	298,2	100,00	100,00

Lässt sich auch betrachten als MoClO_2 , d. h. als Molybdänsäure, in welcher 1 At. O durch 1 At. Cl vertreten ist.

E. *Salzsaure Molybdänsäure.* — Durch Auflösen des molybdänsauren Zweifach-Chlormolybdäns in Wasser, oder der Molybdänsäure in Salzsäure.

Molybdän und Fluor.

A. *Gewässertes Einfach-Fluormolybdän* oder *flusssaures Molybdänoxydul.* — Die schön purpurrothe Lösung des Oxydulhydrats in wässriger Flusssäure trocknet bei mäßiger Wärme zu einem purpurrothen Firniss ein, der bei [509] stärkerer Hitze braun wird und sich dann nicht mehr völlig in Wasser löst. BERZELIUS.

B. *Gewässertes Zweifach-Fluormolybdän* oder *zweifach-flusssaures Molybdänoxyd.* — Die Lösung des Oxydhydrats in wässriger Flusssäure ist roth, bei sehr überschüssiger Säure fast farblos. Nach gelindem Verdunsten, wobei sie, wofern kein Säureüberschuss vorhanden ist, leicht blau wird, lässt sie einen schwarzen, krystallischen Rückstand (von Zweifach-Fluormolybdän?), welcher sich wieder völlig mit rother Farbe in Wasser löst, aber, etwas stärker erhitzt, Säure verliert, und dann beim Auflösen in Wasser Oxyd zurücklässt. BERZELIUS.

Das blaue Molybdänoxyd gibt mit Flusssäure eine tief blaue, nicht krystallisirende Lösung. BERZELIUS.

C. *Gewässertes Dreifach-Fluormolybdän* oder *flusssaure Molybdänsäure.* — Die Molybdänsäure löst sich leicht und reichlich in wässriger Flusssäure. Die farblose, sauer und unangenehm metallisch schmeckende Auflösung liefert beim Abdampfen einen gelblichen Syrup, welcher nichts Krystallisches zeigt, sich in der Wärme durch hinein-

fallenden organischen Staub grünlich oder bläulich färbt, und sich nach dem Eintrocknen nur unvollkommen in Wasser löst, indem eine Verbindung von Molybdänsäure mit wenig Flusssäure, oder von Molybdänsäure mit Dreifach-Fluormolybdän zurückbleibt, die zwar etwas in reinem Wasser löslich, aber daraus durch die erste saure Flüssigkeit fällbar ist.

Es gibt einige Verbindungen des Dreifach-Fluormolybdäns mit basischen Fluormetallen, die man aber nicht für sich kennt, sondern in Verbindung mit molybdänsauren Salzen, z. B. $\text{KO}, \text{MoO}^3 + \text{KF}, \text{MoF}^3$. BERZELIUS.

Molybdän und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Molybdänoxydul.* — Das Oxydulhydrat bildet mit verdünnter Salpetersäure eine dunkle Lösung, die bald purpurfarbig wird. — Bei Ueberschuss des Hydrats entsteht ein *basisches Salz*. In beiden Verbindungen verwandelt sich das Oxydul bald in Molybdänsäure, womit Entfärbung verknüpft ist. BERZELIUS.

B. *Salpetersaures Molybdänoxyd.* — Man digerirt verdünnte Salpetersäure mit dem Oxydhydrate oder mit überschüssigem Molybdän. Die rothbraune Auflösung lässt sich nur bis zu einem gewissen Punct abdampfen; bei weiterer Concentration bläut sie sich, und lässt unter Entfärbung und Entwicklung von Stickoxydgas einen Rückstand von Molybdänsäure. BERZELIUS.

C. *Salpetersaure Molybdänsäure.* — Durch Auflösen des nicht überschüssigen Metalls oder der Molybdänsäure in [510] Salpetersäure. Die Auflösung ist röthlichbraun, schmeckt schwach säuerlich, hinten nach bitter, metallisch schrumpfend, und verliert beim Abdampfen die Salpetersäure. BUCHHOLZ.

BUCHHOLZ erhielt beim Abdampfen der salpetersauren Molybdänsäure einen schmutzig röthlichgelben Rest; — beim Vermischen derselben mit wenig Ammoniak ein mit weissen Krystallen gemengtes braunrothes Pulver, und durch Behandlung des Metalls mit 3 Th. rauchender Salpetersäure, unter heftigem Aufbrausen, einen blassbräunlichrothen Klumpen. Ist dieses Molybdänsäure mit wenig Salpetersäure verbunden, oder durch Eisenoxyd verunreinigt?

D. *Molybdänsaures Ammoniak.* — a. *Einfach.* — 1. *Aus Wasserblei.* Man röstet feingepulvertes Schwefelmolybdän in einer irdenen Porcellan- oder Platin-Schale unter öfterem Umrühren zuerst stärker, dann, damit die gebildete Molybdänsäure nicht schmelze und verdampfe, schwächer, bis aller Schwefel entwichen ist; löst die rückständige, sehr fein gepulverte Molybdänsäure durch längere Digestion in wässrigem Ammoniak; filtrirt, dampft ab, wobei sich Unreinigkeiten abscheiden, filtrirt abermals, dampft bis zu großer Concentration ab, fügt zu der kochend heißen Flüssigkeit starkes Ammoniak und lässt in der Kälte krystallisiren. — 2. *Aus Gelbbleierz.* Man drückt ein inniges Gemenge von 1 Th. gepulvertem Gelbbleierz und 6 Th. gewöhnlicher Kalischwefelleber fest in einen hessischen Tiegel ein, verklebt ihn, erhält ihn $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in einer starken Rothglühhitze, zerschlägt den erkalteten Tiegel, kocht den rothbraunen Kuchen mit Wasser aus, filtrirt, fällt durch verdünnte Schwefelsäure das Kupfer und Eisen haltende Schwefelmolybdän, röstet dieses nach dem Auswaschen und

Trocknen in einem Porcellantiegel, bis sich keine Schwefelflamme mehr zeigt, löst, da das vollständige Rösten zu langwierig ist, den schwarzen Rückstand in Salpetersalzsäure, filtrirt, wäscht aus, dampft das grüne Filtrat nebst dem blauen Waschwasser zur Trockne ab, befreit den grünblauen Rückstand durch Glühen im Porcellantiegel von der Salz- und Salpeter-Säure, pulvert den gelbgrünen Rückstand, digerirt ihn mit wässrigem Ammoniak, filtrirt die blassblaue Lösung von dem braunen Rückstand ab, welcher Eisenoxyd mit einer Spur Gyps ist, fällt aus dem Filtrat durch einige Tropfen Hydrothion-Ammoniak das Kupfer, filtrirt und dampft ab. WITTSTEIN (*Repert.* 73, 155).

Büschelförmig vereinigte, rectanguläre Säulen, von anfangs bitterlich salzigem, dann schrumpfend metallischem Geschmack. BRANDES. — Enthält nach BRANDES 75 bis 80 Säure gegen 25 bis 20 Ammoniak (und Wasser?). — Gibt beim Glühen Wasser, Stickgas, Ammoniak und lässt braunes Oxyd, oder, bei Luftzutritt, Molybdänsäure. — Löst sich nach BRANDES in 2 bis 3 Th. Wasser; die Auflösung verliert beim Abdampfen Ammoniak.

[511] b. *Zweifach*. — Durch Abdampfen der wässrigen Lösungen von a, ohne Ersetzung des sich verflüchtigen Ammoniaks. Durchscheinende, streifige Salzmasse, oder, beim freiwilligen Verdunsten, grofse Krystalle, dem 2- und 1-gliedrigen Systeme angehörnd, die Basis schief auf die stumpfen Seitenkanten gesetzt, mit vielen Flächen versehen, besonders mit u, a, f, t; leicht spaltbar nach t; durchsichtig, mit doppelter Strahlenbrechung; nach t perlgläzend, übrigens glasglänzend; bläulichgrün, von weifsem Pulver; salzig und metallisch schmeckend. HAIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 100). — Entwickelt in der Hitze Ammoniak, Wasser und Stickgas, und lässt bei abgehaltener Luft braunes Molybdänoxid, BERZELIUS (nach BUCHOLZ ein aschgraues, nach WITTSTEIN ein graublaues Oxyd), welches bei Luftzutritt zu Molybdänsäure wird. — Löst sich schwierig und ohne Färbung in Wasser.

[Nach SVANBERG u. STRUVE fällt es als weifses Pulver nieder, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak schnell eindampft, so dass die Flüssigkeit fortwährend nach Ammoniak riecht. — Aus einer gewöhnlichen Lösung dieser Art krystallisirt [beim Erkalten?] eine Verbindung von zweifach und dreifach molybdänsaurem Ammoniak mit 3 At. Wasser in farblosen und durchsichtigen sechsseitigen Säulen.

[Dieses ist nach BERLIN (*J. pr. Chem.* 49, 444) dasselbe Salz, welches BERZELIUS als Einfach beschrieb. (D. a.) L.]

Verschiedene nicht weiter untersuchte Salze erhält man ferner durch Einwirkung von Salpetersäure auf Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak. W.]

[c. *Dreifach*. Die wässrige Lösung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniaks setzt zuweilen bei niedriger Temperatur seiden-glänzende Krystallnadeln von $\text{NH}_4\text{O}, 3\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ab. Enthält wasserfrei 88,93 Proc. Molybdänsäure, die Formel verlangt 88,99 Proc. BERLIN.

d. *Vierfach*. Wird zu der Lösung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniaks unter fortwährendem Umrühren allmählig Salzsäure oder Salpetersäure gesetzt, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einer Masse feiner Krystallnadeln, die nach dem Trocknen über Vitriolöl $\text{NH}_4\text{O}, 4\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ sind. In kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht

löslich. Enthält 86,53 und 86,55 Proc. Molybdänsäure; die Formel verlangt 86,43 Proc. BERLIN. L.]

c. *Uebersaures?* — Fällt nach BRANDES aus der Auflösung von a oder b bei Zusatz von Schwefelsäure als ein weißes Pulver nieder, welchem die Schwefelsäure in der Wärme alles Ammoniak entzieht. — Auch überschüssige Essigsäure fällt blendendweiße Krystalle, welche mit Kali-Ammoniak entwickeln, und beim Glühen erst graublau werden, dann 93,9 Proc. Molybdänsäure lassen. WITTSTEIN.

Fügt man zu der concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniaks zuerst sehr wenig concentrirte Phosphorsäure, hierauf größere Mengen von Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure, oder zuerst eine dieser Säuren und hierauf wenig Phosphorsäure; so fällt, um so schneller, je concentrirter die Flüssigkeit, ein citrongelbes Krystallpulver nieder. Dasselbe hält neben der Molybdänsäure etwas Ammoniak, aber keine oder nur höchst wenig Phosphorsäure. — Es bildet mit Kali unter Ammoniakentwicklung eine farblose Lösung, aus welcher es, selbst nach längerem Kochen, durch Salzsäure wieder gefällt wird; wird aber die Lösung in Kalk zur Trockne abgedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst, so bewirkt Salzsäure bloß noch eine gelbe Färbung; aber Salzsäure nebst Salmiak gibt wieder gelbes Pulver. — Das gelbe Pulver gibt mit erhitztem Vitrölöl eine farblose Lösung, durch Wasser nicht fällbar. Es löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure; höchst wenig, ohne Farbe in kochendem Wasser. GM. [Nach SVANBERG u. STRUVE besteht der gelbe Niederschlag aus $\text{NH}_4\text{O}, 5\text{Mo}^3 + \text{H}_2\text{O}$ mit einer geringen Menge Phosphorsäure, beim Kochen mit Kali entsteht eine farblose Lösung, die mit Säuren einen gelben Niederschlag gibt, worin das Ammoniak mit Kali vertauscht ist. Eine Lösung des gelben Niederschlags in Ammoniak gibt mit Chlorbarium einen weißen Niederschlag, der beim Zusatz von Säuren gelb wird. W.]

E. *Kohlensaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — Das Molybdänoxydulhydrat löst sich nicht in reinem oder kohlensaurem Ammoniak; beim Uebersättigen der Molybdänoxydulsalze mit kohlensaurem Ammoniak jedoch löst sich der Niederschlag wieder zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Sieden das Oxydul als basisches Salz wieder fallen lässt. BERZELIUS.

F. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Ammoniak.* — Das Molybdänoxydhydrat löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak auf, und fällt beim Kochen der Lösung wieder vollständig nieder. BERZELIUS.

G. *Phosphorsaures Molybdänoxydul-Ammoniak.* — Das phosphorsaure Molybdänoxydul löst sich in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe auf. BERZELIUS.

[512] H. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak* oder *Dreifach-Schwefelmolybdän-Ammonium.* — *Ammonium-Sulfomolybdat.* — $\text{NH}_4\text{S}, \text{MoS}_3$. — 1. Man sättigt einfach-molybdänsaures Ammoniak mit Hydrothion und dampft ab. — 2. Man löst Molybdänsäure in Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, und verjagt durch Abdampfen das freigewordene Ammoniak. — 3. Man löst frisch gefälltes Dreifach-Schwefelmolybdän in Hydrothion-Ammoniak. — Man versetzt die auf eine dieser Weisen erhaltene, nicht zu verdünnte, Flüssigkeit mit Weingeist. — Die Verbindung fällt als ein zinnberrothes Pulver nieder, oder krystallisirt, wenn die Mischung in der Wärme erfolgte, beim Erkalten in zinnberrothen Schuppen. Sie färbt sich an der Luft dunkelbraun. Sie löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist. Ihre wässrige Lösung verliert beim freiwilligen Verdunsten Hydrothion-Ammoniak, und setzt zwar am Rande einige Krystalle ab, welche das

Licht mit grüner Farbe reflectiren, trocknet aber größtentheils zu einer schwarzgrauen, glänzenden, nicht krystallischen, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwierig in Weingeist löslichen Verbindung von Hydrothion-Ammoniak mit überschüssigem Dreifach-Schwefelmolybdän ein. BERZELIUS.

I. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Hydrothion-Ammoniak* oder *Vierfach-Schwefelmolybdän-Ammonium*. — *Ammonium-Hyposulfo-molybdat*. — $\text{NH}_4\text{S}_2\text{MoS}_4$. — Noch feuchtes Vierfach-Schwefelmolybdän, mit Hydrothion-Ammoniak digerirt, welches überschüssiges Ammoniak hält, fällt zu einem gelben Pulver zusammen. Der Zusatz von Ammoniak dient, um die Löslichkeit der Verbindung in der Flüssigkeit zu vermindern. — Das Pulver wird beim Trocknen an der Luft, wahrscheinlich durch Verlust von Hydrothion-Ammoniak, dunkelroth. Es löst sich wenig, mit gelber Farbe, in kaltem Wasser, reichlicher in heissem; nicht in wässrigem Ammoniak. BERZELIUS.

K. *Salzsaures Molybdänoxydul-Ammoniak*. — Ein dunkles, krystallisirbares Doppelsalz. BERZELIUS.

L. *Salzsaures Molybdänoxyd-Ammoniak*. — a. Das wässrige Gemisch von 2fach-salzsaurem Molybdänoxyd und von Salmiak liefert beim freiwilligen Verdunsten kleine, braune, luftbeständige Krystalle. — b. Sättigt man 2fach-salzsaures Molybdänoxyd mit so viel Ammoniak, als es ohne bleibende Fällung ertragen kann, und lässt freiwillig verdunsten, so bleibt eine schwarze, krystallische, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. BERZELIUS.

M. *Einfach-Fluormolybdän-Ammonium* und *flusssaures Molybdänoxydul-Ammoniak*. — *Ammonium-Molybdänfluorür*. — Gleicht völlig der Kaliumverbindung. BERZELIUS.

[513] N. *Zweifach-Fluormolybdän-Ammonium* und *flusssaures Molybdänoxyd-Ammoniak*. — *Ammonium-Molybdänfluorid*. — Rothgelbe Masse, leichter in Wasser löslich, als die entsprechende Kaliumverbindung. BERZELIUS.

Molybdän und Kalium.

Das Molybdänoxydul und das Molybdänoxyd lösen sich nicht in wässrigem Kali. BERZELIUS.

A. *Molybdänsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Wird erhalten, wie das molybdänsaure Ammoniak; oder unrein, durch Verpuffen des Wasserbleis mit 3 Th. Salpeter. Krystallisirt in luftbeständigen, glänzenden Spießsen und Tafeln; schmelzbar; schmeckt herb metallisch; löst sich leicht in Wasser. BECHOLTZ.

¶ Nach SVANBERG u. STRUVE (*J. pr. Chem.* 44, 257) erhält man dieses Salz am besten, wenn man feuchtes dreifach molybdänsaures Kali in eine Lösung von Kali in Weingeist von 95 Proc. einträgt. — Das Salz scheidet sich als ölige Masse am Boden des Gefäßes aus, diese lässt man nach dem Waschen mit Weingeist unter eine Glasglocke neben Kalk und Schwefelsäure krystallisiren. — Krystallisirt in vierseitigen Säulen mit zwei auf die kleineren Seitenflächen aufgesetzten Zuspitzungsflächen. Leicht löslich in Wasser. Verliert beim Erhitzen Wasser und verwandelt sich in ein weißes, in starker Hitze schmelzendes Pulver;

beim Erkalten erhält man eine krystallische Masse. — Seine Formel ist $2(\text{K}, \text{MoO}^3) + \text{H}_2\text{O}$.

	Wasserfrei berechnet		SVANBERG u. STRUVE.
KO	47,20	40,20	40,71
MoO ³	70,06	59,80	59,29
	117,26	100,00	100,00

Hier ist das Atomgewicht des Molybdäns = 46,08 genommen (I. 49). W.]

b. *Zweifach*. — Bildet sich als ein weißer Niederschlag, wenn man die concentrirte Lösung des Salzes a durch Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, oder durch Chlor zersetzt. — Krystallisirt in glänzenden, geschobenen 4seitigen Blättern; schmilzt leichter, als Molybdänsäure, zerfrisst dabei leicht die irdenen Tiegel und erscheint nach dem Erkalten schön gelb. — Löst sich nur wenig in kaltem, aber in 3 bis 4 Th. kochendem Wasser auf. Diese Auflösung wird durch Einfach-Cyaneisenkalium rothbraun gefällt. BUCHOLZ. Säuren schlagen das Salz aus der Auflösung in kaltem Wasser nieder; die Auflösung in heißem Wasser setzt in der Kälte weißse, voluminöse Flocken ab, von einem noch säurereichen Salze, welches sich nicht mehr in kochendem Wasser löst. BERZELIUS.

[SVANBERG u. STRUVE konnten dieses Salz nicht erhalten. Wenn man vorsichtig Salpetersäure oder Salzsäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali setzt, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr ganz verschwindet, so krystallisirt eine Verbindung aus, die entweder aus $3(\text{K}, 2\text{MoO}^3) + \text{K}, 3\text{MoO}^3 + 6\text{H}_2\text{O}$ oder $3(\text{K}, \text{MoO}^3) + 5(\text{K}, 3\text{MoO}^3) + 12\text{H}_2\text{O}$ besteht. Dieser zerfällt mit Wasser in dreifach- und einfach-molybdänsaures Kali, welches sich auflöst.

c. *Dreifach*. $\text{K}, 3\text{MoO}^3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Entsteht von den Verbindungen der Molybdänsäure mit Kali am leichtesten. Wird eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali mit Salzsäure versetzt, bis sie trübe wird, und dann stehen gelassen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Gemenge von einfach- und dreifach-molybdänsaurem Kali in sechsseitigen Blättern aus (s. oben). Mit Wasser zerfallen diese in schwer lösliches dreifach- und leicht lösliches einfach-molybdänsaures Kali. Das erste bildet einen voluminösen weißen Niederschlag, der beim Trocknen sich stark zusammenzieht und aus kleinen Nadeln besteht. In heißem Wasser löslich; scheidet sich daraus langsam ab. — Kann auch erhalten werden, indem man eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, den Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht, in heißem auflöst und krystallisiren lässt. — Das kochende Wasser hinterlässt oft einen Rückstand von vierfach- und oft von fünffach molybdänsaurem Kali. (SVANBERG u. STRUVE.)

d. *Vierfach- und fünffach-molybdänsaures Kali*. — 1. Der durch Fällen von molybdänsaurem Kali mit Phosphorsäure erhaltene gelbe Niederschlag (s. 504) wird mit Kalilauge erhitzt bis das Ammoniak ausgetrieben ist. Die entstandene farblose Lösung wird mit Salpetersäure versetzt, wobei ein gelber krystallischer Niederschlag entsteht, dessen Formel $\text{K}, 5\text{MoO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist. — 2. Vermischt man eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali mit überschüssiger Salpetersäure, so fällt zuweilen vierfach-, zuweilen fünffach-molybdänsaures Kali nieder (s. oben). Beide Salze sind weiß, wasserfrei, unlöslich in

Wasser, leicht schmelzbar, und erstarren krystallisch. SVANBERG u. STRUVE.) W.]

B. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Kali*. — Das frischgefällte Molybdänoxydhydrat löst sich nur wenig in wässrigem einfach-kohlensauren Kali mit gelber Farbe; das wasserfreie Oxyd löst sich gar nicht. Beim Uebersättigen eines Oxydsalzes mit kohlensaurem Kali erfolgt völlige Lösung, weil hier mehr Kohlensäure gegeben ist. Beim Kochen dieser Lösung fällt, unter Entwicklung von Kohlensäure, viel Oxydhydrat nieder; ein Theil bleibt jedoch gelöst. An der Luft entfärbt sich die Lösung in einigen Tagen, unter Bildung von molybdänsaurem Kali. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänkalium*. — *Kalium-Sulfomolybdat*. — a. *Einfach-saures*. — KS_2MoS_3 . — 1. Man erhitzt ein feines, mit Kohle bedecktes, Gemenge von kohlensaurem Kali mit gleichviel Schwefel, etwas Kohle und einem grossen Ueberschuss von Wasserblei in einem hessischen Tiegel zuerst nicht bis zum Glühen, bis sich das Fünffach-Schwefelkalium erzeugt hat, dann 3 Stunden lang bis zum heftigen Glühen, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt. Hierbei geht vom Fünffach-Schwefelkalium 1 At. [514] Schwefel an das Zweifach-Schwefelmolybdän, und das gebildete Dreifach-Schwefelmolybdän vereinigt sich mit Einfach-Schwefelkalium, 3 At. Schwefel austreibend. Man löst die schwarze, poröse, nicht geschmolzene Masse in Wasser, wobei sie sich erhitzt, dampft das vom unverändert gebliebenen Wasserblei getrennte dunkelrothe Filtrat in einem cylindrischen Glase bei 40° ab, und trocknet die entstandenen Krystalle zwischen Fließpapier. — 2. Man sättigt einfach-molybdänsaures Kali mit Hydrothion und dampft ab. — Auch bei der Digestion von Wasserblei mit wässrigem Fünffach-Schwefelkalium bildet sich ein wenig von diesem Schwefelsalze. BERZELIUS.

4- und 8-seitige Säulen, bald mit 2 Flächen zugespitzt und dadurch oktaederähnlich, bald (beim Krystallisiren in der Wärme) gerade abgestumpft; bei auffallendem Lichte von schöner grüner, metallischer Farbe, wie bei den Flügeldecken mancher Käfer; bei durchfallendem Lichte rubinroth; von muschligen, unebenen, grüngefärbten Bruche; das Pulver ist dunkelroth, wird aber durch das Zusammendrücken grün und glänzend.

Krystallisirt.			Oder:		
K	39,2	25,92	Ks	55,2	36,51
Mo	48	31,75	MoS ³	96	63,49
4S	64	42,33			
KS ₂ MoS ³	151,2	100,00		151,2	100,00

Die Krystalle, in Wasserstoffgas (kurz, bei abgehaltener Luft) erhitzt, werden grau, und während ungefähr $\frac{1}{3}$ der Verbindung selbst in der Weisglühhitze unzersetzt bleibt, so zeigt sich das Uebrige in ein Gemenge von Zweifach-Schwefelmolybdän und von Zweifach-Schwefelkalium verwandelt, welches letztere sich nebst der unzersetzten Schwefelverbindung durch Wasser ausziehen lässt. $\text{KS}_2\text{MoS}_3 = \text{KS}_2 + \text{MoS}_2$. Die Krystalle liefern, durch Salzsäure zersetzt, 49,2 bis 49,5 Proc. Chlorkalium. — Die Krystalle lösen sich in Wasser mit schön gelbrother Farbe; Weingeist fällt daraus fast Alles, anfangs als zinnoberrothes Pulver, während sich das Uebrige in der Ruhe in zinnoberrothen Schup-

pen, die beim Trocknen ebenfalls metallischgrün werden, abscheidet. Die darüber stehende, schön rothe, weingeistige Flüssigkeit liefert beim Abdampfen dieselben Krystalle. BERZELIUS.

b. *Zweifach?-saures*. — Man entzieht der wässrigen Auflösung von a durch eine Säure bloß einen Theil der Kaliverbindung (am besten durch Essigsäure, bis zum Rüthen von Lackmus zugesetzt, weil sie im Ueberschuss nicht, gleich den stärkeren Säuren, die Verbindung b zerstört), und lässt die klar gebliebene, aber dunkler gefärbte Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Es bleibt, nach vorhergegangenen Gelatiniren, eine schwarzgraue, glänzende Masse; oder, bei Anwendung von Essigsäure, schlägt das gebildete essigsaure Kali aus der concentrirten Auflösung die neue [515] Verbindung als ein bräunlichgelbes Pulver nieder, welches beim Trocknen grauschwarz und metallglänzend wird, und sich langsam in kaltem Wasser mit blassgelber, schnell in kochendem, mit dunkelgelber Farbe löst. BERZELIUS.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänkalium*. — *Kalium-Hypersulfomolybdät*. — KS_3MoS^4 . — 1. Man verfährt nach der (II, 497) beschriebenen Weise, und reinigt die entstandenen Krystalle entweder bloß durch Schlämmen von Zweifach-Schwefelmolybdän, oder man löst sie in Wasser, filtrirt und dampft ab. — 2. Man erwärmt die verdünnte wässrige Lösung des mit überschüssigem Dreifachch-Schwefelmolybdän verbundenen Einfach-Schwefelkaliums (C, b) bis zu 60 bis 80°; es erfolgt, unter Mitwirkung der Luft, Trübung und Fällung des Vierfachschwefelmolybdänkaliums. — 3. Man übergießt noch feuchtes Vierfach-Schwefelmolybdän mit wässrigem Zweifach-Hydrothion-Kali; das zuerst sich Lösende setzt sich bald wieder unter Entfärbung der Flüssigkeit ab, und die Masse fällt zu einem rothgelben Pulver zusammen. Nur wenn Dreifach-Schwefelmolybdän beigemengt gewesen war, so bleibt dieses mit rothgelber Farbe gelöst; hierdurch können beide Schwefelungsstufen leicht getrennt werden. BERZELIUS.

Nach (1) erhalten, sehr kleine, rechtwinklige, rubinrothe, durchsichtige Schuppen, auf den langen Flächen in die Quere gestreift; nach (2) ein pulveriger Niederschlag, welcher sich auf dem Filter zu einer rothgelben, aus kleinen, seidenglänzenden Kryställchen bestehenden Masse vereinigt; durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten: durchsichtige, rothe, extractartige Masse. — Die Krystalle geben beim gelinden Glühen, unter einigem Zerknistern, Wasser und sehr wenig Schwefel und Hydrothion, und werden zu einem grauen, glänzenden Gemenge von schuppig krystallisirtem Zweifach-Schwefelmolybdän und Dreifach-Schwefelkalium, welches letztere durch Wasserausziehbar ist. $\text{KS}_3\text{MoS}^4 = \text{KS}^3 + \text{MoS}^2$. — Die Verbindung löst sich höchst wenig in kaltem Wasser, mit blassgelber Farbe, auch nicht in kaltem wässrigem Kali; kochendes Wasser löst sie mit rother Farbe auf, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen. Salzsäure fällt daraus Vierfach-Schwefelmolybdän. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Molybdänoxyd-Kali*. — Das Molybdänoxyd löst sich bei abgehaltener Luft langsam in schmelzendem 2fachschwefelsauren Kali. Die Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser. BERZELIUS.

F. Einfach-Chlormolybdänkalium und salzsaures Molybdänoxydul-Kali. — Man dampft die schwarze Flüssigkeit ab, welche durch Einwirkung des Kaliumamalgams auf salzsaures Molybdänoxyd entstanden ist (II, 486—487). — Schwarzes, auswitterndes Salz, bei dessen Wiederauflösen in Wasser [516] ein schwarzes Pulver zurückbleibt, wahrscheinlich ein basisches Salz. BERZELIUS.

G. Einfach-Fluormolybdänkalium und flusssaures Molybdänoxydul-Kali. — *Kalium-Molybdänfluorür.* — Fällt beim wässrigen Vermischen des flusssauren Molybdänoxyduls mit flusssaurem Kali in blassrosenrothen Flocken nieder. Diese lösen sich in salzsäurehaltigem Wasser, und scheiden sich beim Abdampfen oder Erkalten wieder als ein dunkelrosenrothes, beim Trocknen bleicher werdendes Pulver ab. BERZELIUS.

H. Zweifach-Fluormolybdänkalium und flusssaures Molybdänoxyd-Kali. — *Kalium-Molybdänfluorid.* — Wässriges flusssaures Kali fällt aus flusssaurem Molybdänoxyd ein rothbraunes, ein wenig in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

I. Dreifach-Schwefelmolybdänkalium mit Salpeter. — Löst man beide Salze zu gleichen Theilen in Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man grüne, metallglänzende Krystalle, dem Dreifach-Schwefelmolybdänkalium sehr ähnlich, aber beim Erhitzen wie Schiefspulver verpuffend. BERZELIUS.

Molybdän und Natrium.

A. Molybdänsaures Natron. — **a. Einfach.** — Wird wie das molybdänsaure Kali erhalten. — Grofse, verwitternde Krystalle; leicht schmelzbar, nicht flüchtig; herb schmeckend. — Nach BRANDES sind 70,37 Säure erforderlich, um 29,63 Natron zu neutralisiren. — Das Salz wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Säuren fällen aus ihm ein saures Salz. Ist leicht in Wasser löslich. [Beim Zusammenschmelzen von 5,491 Th. Molybdänsäure und 4,074 Th. kohlen saurem Natron erhält man ein Gemenge, das beim Erkalten krystallisch erstarrt, sich in Wasser sehr leicht löst, aus einer wässrigen Lösung beim Verdunsten in kleinen Rhomboedern krystallisirt, und 30,36 Proc. Natron enthält = $\text{NaO}, \text{MoO}^3 + 2\text{HO}$.

b. Zweifach. $\text{NaO}, 2\text{MoO}^3 + \text{HO}$. — Man schmelzt 2,4325 Th. Molybdänsäure mit 0,919 Th. kohlen saurem Natron zusammen. — In kaltem Wasser nach dem Glühen schwer löslich. Löst sich in heifsem Wasser nach längerer Zeit. Enthält 18,20 Proc. Natron.

c. Dreifach. $\text{NaO}, 3\text{MoO}^3 + 7\text{HO}$. Man setzt zu einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in kohlen saurem Natron Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Nach einiger Zeit scheidet sich dreifachmolybdänsaures Natron als voluminöser Niederschlag aus. In Wasser leichter löslich, als das zweifachsaure Salz, enthält 13,24 Proc. Natron. — Molybdänsäure wird aus den Lösungen ihrer Natronsalze nur beim Erhitzen ausgefällt. (SVANBERG u. STRUVE.) **W.]**

Die Molybdänsäure gibt mit kohlen saurem Natron vor dem Löthrohre auf Platin unter Aufbrausen ein in der Hitze klares, in der Kälte milchweifses Glas, welches in der innern Flamme braun wird, in der

Hitze durchsichtig, in der Kälte trübe, und aus welchem in der innern Flamme bei größerem Gehalt an Molybdänsäure braunes Oxyd und Metall reducirt wird. Auf der Kohle ziehen sich die ersten Anthelle in dieselbe und werden darin zu Metall reducirt; legt man hierauf frische Molybdänsäure mit wenig kohlen saurem Natron auf dieselbe und gibt starkes Reductionsfeuer, so erhält man ein aus metallischem Molybdän und molybdänsaurem Natron bestehendes Korn, durch Wasser zu scheiden. BERZELIUS.

B. *Kohlensaures Molybdänoxyd-Natron.* — Wie kohlen saures Molybdänoxyd-Kali. BERZELIUS.

C. Borax löst in der äufsern Löthrohrflamme auf Platin die Molybdänsäure zu einem wasserhellen Glase auf. Dieses wird auf der Kohle in der innern Flamme schmutzigbraun, und scheidet bei größerem Gehalt an Molybdänsäure unter [517] Trübung viele braune Flocken von Molybdänoxyd ab. BERZELIUS.

D. Phosphorsalz bildet mit Molybdänsäure auf Platin in der äufsern Löthrohrflamme ein klares, in der Hitze grünes, in der Kälte farbloses Glas. Dieses lässt sich bei längerem Behandeln in der äufsern Flamme auch in der Hitze farblos erhalten. Dagegen wird es, in der innern Flamme oder auf Kohle behandelt, in der Hitze schwarz oder dunkelblau und undurchsichtig, in der Kälte schön grün und durchsichtig. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelmolybdännatrium.* — a. *Einfach-saures.* — NaS, MoS_3 . — Man sättigt das wässrige einfach-molybdänsaure Natron mit Hydrothion und dampft bis auf einen kleinen Punct ab. — Die ganze Masse verwandelt sich in kleine, körnige, dunkelrothe Krystalle; biswellen erhält man durch Abkühlung feine Nadeln, welche nach dem Trocknen auf Papier bei auffallendem Lichte grün erscheinen. — Die Verbindung wird durch Glühen zersetzt, gleich der Kaliumverbindung, jedoch fast völlig. Wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Abdampfen durch erzeugtes molybdänsaures Natron hellroth und strahlig. Wird aus der wässrigen Lösung nicht oder sehr wenig durch Weingeist gefällt. BERZELIUS.

b. *Zweifach?-saures.* — Wird wie die Kaliumverbindung dargestellt und ist dieser völlig ähnlich. Löst sich langsam in Wasser. BERZELIUS.

F. *Vierfach-Schwefelmolybdännatrium.* — Wird wie die entsprechende Verbindung des Kaliums dargestellt, gleicht dieser in physischen und chemischen Verhalten, lässt sich jedoch nicht krystallisch darstellen, sondern als rothgelbes, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

G. *Einfach-Fluormolybdännatrium und flusssaures Molybdänoxydul-Natron.* — Leichter löslich, als das Kalisalz; setzt sich beim Abdampfen als ein rosenrothes Krystallmehl ab. BERZELIUS.

H. *Zweifach-Fluormolybdännatrium und flusssaures Molybdänoxyd-Natron.* — Verhält sich wie das Ammoniaksalz. BERZELIUS.

Molybdän und Lithium.

A. *Dreifach-Schwefelmolybdänlithium.* — Die wässrige Auflösung gibt beim Abdampfen einen braunen Syrup, welcher langsam zu

einer amorphen dunkelrothen Masse austrocknet. Dieselbe wird beim Erhitzen vollständig in Zweifach-Schwefelmolybdän und in, durch Wasser ausziehbares, [518] Zweifachschwefellithium zersetzt. Sie wird an der Luft nicht feucht, löst sich jedoch sehr leicht in Wasser. — Es gibt auch eine Verbindung mit überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän. BERZELIUS.

B. *Vierfach-Schwefelmolybdänilithium*. — Hellgelbes, etwas krystallisches Pulver, wenig in kaltem, leicht, mit rother Farbe, in kochendem Wasser löslich. Letztere Auflösung scheidet beim Erkalten nichts ab, und gibt beim Abdampfen einen rothen, extractartigen Rückstand. BERZELIUS.

Molybdän und Baryum.

A. *Molybdänsaurer Baryt*. — a. *Halb*. — Fällt aus der Lösung von b in verdünnter Salpetersäure bei der Uebersättigung mit Ammoniak nieder. Weißes Pulver, welches auch nach dem Glühen weiß bleibt, und in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure löslich ist. — Man kann zu diesem Zwecke die Eisensauen der Mansfeldischen Kupferöfen gepulvert mit kohlensaurem Natron schmelzen, mit Wasser ausziehen, das Filtrat mit Salpetersäure übersättigen und zur Verjagung der Kohlensäure erwärmen, mit salpetersaurem Baryt versetzen, vom schwefelsauren Baryt abfiltriren, durch Ammoniak den halbmolybdänsauren Baryt fällen und mit kaltem Wasser waschen. HEINE. (*J. pr. Chem.* 9, 204). [Ist hier nicht Vanadsäure im Spiel?]

	Geglüht.		HEINE.		Bei 80° getrocknet.		HEINE.
2 BaO	153,2	68,03	68,04	2 BaO	153,2	65,41	64,72
MoO ³	72	31,97	31,96	MoO ³	72	30,75	30,39
				HO	9	3,84	4,89
BaO, MoO ³	225,2	100,00	100,00	+ Aq	234,2	100,00	100,00

b. *Einfach*. — Molybdänsaures Kali fällt aus essigsauerm Baryt weiße Flocken, welche bald zu einem Krystallpulver zusammengehen. Wird beim Glühen blau. BERZELIUS. Löst sich in Salz- oder Salpeter-Säure, welche dann beim freiwilligen Verdunsten das Salz in krystallischen Salzrinden absetzen. Nicht in Wasser löslich. — Enthält nach BRANDES 51,55 Baryt auf 48,45 Molybdänsäure.

[Nach SVANBERG u. STRUVE bildet die Molybdänsäure mit Baryt zahlreiche Salze.

Einfach-molybdänsauren Baryt erhält man durch Füllen einer Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak mit Chlorbarium. Feines Krystallpulver, in Wasser wenig löslich; unschmelzbar. Enthält 52,17 Proc. Baryt. Wird die gelbe Ammoniakverbindung (S. 504) in Ammoniak gelöst und Chlorbarium zugesetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der sich wie das einfachsaure Salz verhält, aber mit Säuren eine gelbe Farbe annimmt. Er enthält 50,07 Proc. Baryt, 1,53 Ammoniak, 46,77 Molybdänsäure und 1,09 Phosphorsäure. Er scheint daher aus einfach-molybdänsaurem Baryt mit geringen Mengen Ammoniak und Phosphorsäure zu bestehen.

Fünftalbmolybdänsaurer Baryt. — $2\text{BaO}, 5\text{MoO}^3 + 6\text{HO}$ oder $\text{BaO}, 2\text{MoO}^3 + \text{BaO}, 3\text{MoO}^3 + 6\text{HO}$. Aus dem entsprechenden Ammoniaksalz als flockiger weißer Niederschlag erhalten. Unkrystallisirbar, in Wasser etwas löslich, schmelzbar, das geschmolzene Salz erstarrt krystallisch.

Dreifach-molybdänsaurer Baryt. — $\text{BaO}, 3\text{MoO}^3 + \text{HO}$. — Ein entsprechendes Alkalisalz wird mit Baryt gefällt. Weißer flockiger

Niederschlag, in Wasser bis zu einem gewissen Grade löslich; bildet nach dem Trocknen eine gelblich-weiße hornartige Masse; schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Enthält 26,66 Proc. Baryt.

Neunfach molybdänsaurer Baryt. Wird aus dem einfach sauren Salze durch Behandeln mit Salpetersäure erhalten. Krystallisirt in kleinen sechseckigen Säulen; unlöslich in Wasser, unschmelzbar. W.]

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänbaryum.* — Man kocht Schwefelbaryum mit Wasser und überschüssigem Dreifachschwefelmolybdän, filtrirt die Lösung siedend heiß in ein heißes Glasgefäß und lässt erkalten. — Es schiefen viele braunrothe, glänzende Krystalle an, welche auf Papier zu einem glänzenden, rothgelben Mehl zerfallen; beim gelinden Erhitzen unter Wasserverlust roth werden; nicht durch concentrirte kalte Salzsäure, aber leichter durch verdünnte zersetzt werden, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Dreifach-Schwefelmolybdän. Diese Krystalle sind BaS_3MoS^3 . — Die von den Krystallen abgossene Mutterlauge gibt beim Abdampfen noch einige Krystalle, trocknet dann zu einer dunkelrothen, durchscheinenden, nicht krystallischen Masse ein, welche ist: BaS_3MoS^3 . BERZELIUS.

[519] C. *Vierfach-Schwefelmolybdänbaryum.* — Die entsprechende Kaliumverbindung erzeugt mit salzsaurem Baryt einen gelbrothen Niederschlag, welcher nicht durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird, und sich nicht in kochendem Wasser löst, aber dadurch zinnoberroth und dichter wird. BERZELIUS.

Molybdän und Strontium.

A. *Molybdänsaurer Strontian.* — Nicht in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänstrontium.* — Die Verbindungen: SrS_3MoS^3 und $\text{SrS}_3\text{3Mo}_2\text{S}^3$, verhalten sich wie die entsprechenden Verbindungen des Baryums. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänstrontium.* — Wie bei Baryum. BERZELIUS.

Molybdän und Calcium.

A. *Molybdänsaurer Kalk.* — Molybdänsaures Kali schlägt aus salzsaurem Kalk ein weißes, nicht in Wasser, aber in Salzsäure lösliches Pulver nieder.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdäncalcium.* — Indem man wie beim Baryum verfährt, erhält man a. zarte, kurze, glänzende, durchsichtige, zinnoberrothe, selbst bei 100° luftbeständige Nadeln, welche sich mit Salzsäure durch Abscheidung von Dreifach-Schwefelmolybdän schwärzen und welche $\text{CaS}_3\text{3Mo}_2\text{S}^3$ sind. — b. Die Mutterlauge lässt beim Abdampfen einen dunkelrothen durchscheinenden Firniss = CaS_3MoS^3 . BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdäncalcium.* — Man vermischt die entsprechende, in Wasser gelöste Kaliumverbindung mit salzsaurem Kalk und fügt Weingeist hinzu; hierdurch trübt sich die Flüssigkeit schwach und setzt in 12 Stunden ein scharlachrothes, schwierig in Wasser lösliches Pulver ab. BERZELIUS.

Molybdän und Magnium.

A. *Molybdänsaure Bittererde*. — Durch Kochen der Bittererde mit Molybdänsäure und Wasser. — Krystallisirt in weißen, luftbeständigen, kleinen, 4seitigen, zu blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Säulen, von anfangs bitterlichem, dann schrumpfend metallischen Geschmack, welche durch Glühen, unter Verlust des (nach BERZELIUS 28 Proc. oder 4 At. betragenden) Krystallwassers, zu einer gelben Masse werden, und in 12 bis 15 Th. kaltem Wasser löslich sind. BRANDES. Das trockne Salz enthält 22,15 Erde auf 77,83 Säure; das krystallisirte 15,5 Erde, 54,5 Säure und 30,0 Wasser. BRANDES.

[520] B. *Dreifach-Schwefelmolybdänmagnium*. — Man kocht Dreifach-Schwefelmolybdän mit wässriger Zweifach-Hydrothion-Bittererde. Das Filtrat lässt beim Erkalten eine dunkelbraune, pulverige Verbindung von Schwefelmagnium mit mehr als 1 At. Dreifachschwefelmolybdän fallen, während die Mutterlauge zu einem dunkelrothen Firniss austrocknet, welcher beide Schwefelmetalle zu gleichen Atomen enthält. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänmagnium*. — Durch doppelte Affinität; rother, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

Molybdän und Cerium.

A. *Molybdänsaures Ceroxydul*. — Wird aus einem aufgelösten Ceroxydulsalze mittelst eines molybdänsauren Alkali's in weißen Flocken gefällt, die nicht in Wasser, aber in einigen Säuren löslich sind. HISINGER u. BERZELIUS.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelcerium*. — *Sulfomolybdat von Cersulfuret*. — CeS, MoS^3 . — Die entsprechende, in Wasser gelöste, Kaliumverbindung erzeugt mit einem Ceroxydulsalze einen schwarzgrauen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver gibt. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelcerium*. — *Sulfomolybdat von Cersquisulfuret*. — $\text{Ce}^2\text{S}^3, 3 \text{ MoS}^3$. — Durch Fällen eines Ceroxydsalzes. Nur ein Theil fällt mit brauner Farbe nieder, das meiste bleibt mit dunkel rothgelber Farbe gelöst. Aus dieser Lösung schlägt Ammoniak eine mehr basische Verbindung als eine braune, schleimige, die Poren des Filters verstopfende Masse nieder. BERZELIUS.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelcerium* und *Vierfach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelcerium*. — Durch Fällung der Ceroxydul- und Ceroxyd-Salze mittelst des in Wasser gelösten Vierfach-Schwefelmolybdänkaliums. Rother Niederschlag. BERZELIUS.

Molybdän und Yttrium.

A. *Molybdänsaure Yttererde*. — Molybdänsaures Ammoniak gibt mit Yttererdesalzen einen weißen käsig-niederschlag, zu einem weissen Pulver austrocknend, nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich. BERLIN.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänyttrium*. — Das in Wasser gelöste Dreifach-Schwefelmolybdänkalium fällt nicht die essigsäure

Yttererde. Die Flüssigkeit entfärbt sich in 12 Stunden unter Absatz von Dreifach-Schwefelmolybdän. BERZELIUS.

[521] C. *Vierfach-Schwefelmolybdänyttrium*. — Durch Fällung eines Yttererdesalzes mittelst der in Wasser gelösten Kaliumverbindung. Rothcs Pulver. BERZELIUS.

Molybdän und Glycium.

A. *Dreifach-Schwefelmolybdänglycium*. — Wie bei Yttrium, nur setzt das Gemisch das Dreifach-Schwefelmolybdän langsamer ab und bleibt daher längere Zeit rothgefärbt. BERZELIUS.

B. *Vierfach-Schwefelmolybdänglycium*. — Wie bei Yttrium.

Molybdän und Aluminium.

Das in Wasser gelöste Dreifach-Schwefelmolybdänkalium gibt mit Alaunerdesalzen unter Freiwerden von Hydrothion sogleich einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Dreifach-Schwefelmolybdän und von Alaunerdehydrat ist. Vermischt man das in Wasser gelöste Vierfach-Schwefelmolybdänkalium mit einem Alaunerdesalz, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche klar zu sein scheint, aber beim Filtriren das Färbende auf dem Filter lässt. BERZELIUS.

Molybdän und Thorium.

Molybdänsaure Thorerde. — Einfach- und zweifach-molybdänsaure Alkalien fällen aus Thorerdesalzen weisse Flocken. BERZELIUS.

Molybdän und Silicium.

Kieselsaures Molybdänoxydul. — Fällt beim Vermischen des flusssauren Kieselerde-Molybdänoxyduls mit Ammoniak in dunkelbraunen Flocken nieder, aus welchen die ammoniakalische Flüssigkeit allmählig das Oxydul auszieht, unter Zurücklassung der Kieselerde. BERZELIUS.

B. *Kieselsaures Molybdänoxyd*. — Durch Zersetzung flusssauren Kieselerde-Molybdänoxyds durch Ammoniak. Verhält sich eben so. BERZELIUS.

C. *Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxydul*. — *Kiesel-Molybdänfluorür*. — Die Auflösung des Oxydulhydrats in überschüssiger Kiesel-flusssäure trocknet an der Luft in der Kälte nicht ein; beim Erwärmen gibt sie, unter Verlust der überschüssigen Säure, eine schwarze, neutralere Verbindung, welche wieder in wässriger Säure löslich ist. BERZELIUS.

D. *Flusssaures Kieselerde-Molybdänoxyd*. — *Kiesel-Molybdänfluorid*. — Die saure wässrige Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten, wobei sie sich etwas bläut, eine schwarze, nicht krystallische Masse, aus welcher Wasser das blaugewordene Salz zieht, während die neutrale Verbindung als ein pechschwarzes Pulver bleibt. Dieses zerfällt [522] bei längerer Einwirkung des Wassers in sich lösendes *saures* und in zurückbleibendes *basisches* Salz; es wird durch Ammoniak, welches die Flusssäure entzieht, in kieselsaures Molybdänoxyd verwandelt; in säurehaltigem Wasser löst es sich unzersetzt. BERZELIUS.

E. *Flusssaure Kieselerde-Molybdänsäure*. — *Kiesel-Molybdänsuperfluorid*. — Dreifach-flusssaure Kieselerde liefert mit Molybdänsäure eine gelbliche Lösung. Diese gibt beim Abdampfen einen citrongelben,

undurchsichtigen Rückstand, welcher größtentheils wieder, mit gelber Farbe, in Wasser löslich ist, während etwas *basische* Verbindung zurückbleibt. BERZELIUS.

In Wasser gelöstes Dreifach-Schwefelmolybdänkalium verhält sich gegen Titansalze, wie gegen Alaunerdesalze. BERZELIUS.

Molybdän und Scheel.

A. *Scheelsaures Molybdänoxyd*. — Scheelsaures Ammoniak gibt mit 2fach-salzsauerm Molybdänoxyd eine satt purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie concentrirt ist, Salmiak die rothe Verbindung fällt, so dass die Flüssigkeit nur blassroth bleibt. Der auf dem Filter zuerst mit Salmiakwasser, dann mit Weingeist von 0,86 spec. Gew. gewaschene, dann ausgepresste und gelinde getrocknete Niederschlag ist dunkelpurpurfarbig und luftbeständig, und löst sich völlig in Wasser. Die verdünnte, der Luft dargebotene Flüssigkeit entfärbt sich allmählig durch Bildung von molybdänsaurer Scheelsäure; Natron scheidet daraus Molybdänoxyd ab. BERZELIUS.

B. *Basisch-scheelsaures Molybdänoxyd - Ammoniak*. — Die wässrige Lösung von A wird durch Ammoniak augenblicklich entfärbt und setzt nach einiger Zeit ein weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver ab, aus welchem Natron Molybdänoxyd ausscheidet. BERZELIUS.

Molybdän und Molybdän.

Fluormolybdänkalium mit molybdänsauerm Kali. — Im krystallisirten Zustande: $\text{KO,MoO}^3 \cdot \frac{1}{2} \text{KF,MoF}^3 + 2\text{Aq}$. — 1. Man mischt in der Wärme wässrige flusssaurer Molybdänsäure mit flusssauerm Kali. — 2. Man schmelzt, um die Verbindung frei von blauem Oxyd zu erhalten, welches sich gerne beimischt, molybdänsaures Kali mit etwas Salpeter, löst die Masse in kochendem Wasser auf, und übersättigt die Lösung mit Flusssäure. — In beiden Fällen schießt die Verbindung beim Erkalten in farblosen, glänzenden, der Boraxsäure ähnlichen Schuppen an, der entsprechenden Scheelverbindung sehr ähnlich, nur kleiner. — Die Krystalle sind luftbeständig; über 50 bis 60° erhitzt, verlieren sie [523] 6 Proc. Wasser, färben sich graugelb und schmelzen ohne weitere Zersetzung zu einer gelbbraunen Masse. — Beim Erhitzen der Krystalle mit Vitriolöl erhält man, unter Flusssäureentwicklung, zuerst eine schön blaue, durchscheinende, dann eine farblose Masse. — Die Krystalle lösen sich in kochendem Wasser und schießen beim Erkalten wieder an. BERZELIUS.

Krystallisirt.	BERZELIUS.		Oder:	
2 K	78,4	26,20	KO	47,2 15,78
2 Mo	96	32,08	MoO ³	72 24,06
4 F	74,8	25,00	KF	57,9 19,35
4 O	32	10,70	MoF ³	104,1 34,79
2 HO	18	6,02	2 HO	18 6,02
299,2	100,00		299,2	100,00

Fernere Verbindungen des Molybdäns.

Mit Mangan, Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer, Gold und Platin, welchen Metallen das Molybdän Strengflüssigkeit, Sprödigkeit und weißfe Farbe ertheilt.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

V ^u A N ⁻ A D.

SEKSTRÖM. *Pogg.* 21, 43; auch *Schw.* 62, 316.

BERZELIUS. *Pogg.* 22, 1; auch *Schw.* 62, 323 63, 26.

JOHNSTON. *N. Edinb. J. of. Sc.* 5, 166 u. 318; auch *Schw.* 63, 119; 64, 88.

Vanadin, Vanadium.

Geschichte. DEL RIO fand 1801 das braune Bleierz von Zimapan aus Bleioxyd und der Säure eines von Chrom verschiedenen Metalls bestehend, welches er *Erythronium* nannte. COLLETT DESCOTILS (*Ann. Chim.* 53, 260) erklärte dieses Metall für Chrom, was denn auch DEL RIO (*Gilb.* 71, 7) annahm und wobei man sich beruhigte. 1830 fand SEKSTRÖM, dass das schwarze Pulver, welches beim Auflösen des aus Taberger Erz erhaltenen Stabeisens in Salzsäure zurückbleibt, neben andern Stoffen ein eigenthümliches Metall enthalte, welches er in noch größerer Menge in der Frischschlacke dieses Eisens fand. Er benannte das neue Metall nach *Vanadis*, einem Beinamen der skandinavischen Göttin *Freia*. WÖHLER zeigte hierauf, dass das Bleierz von Zimapan vanadsaures Bleioxyd und also DEL RIO's Erithronium Vanad sei. BERZELIUS verdanken wir die genauere Kenntniss der Verhältnisse dieses Metalls. Von ihm rühren alle Angaben her, bei welchen nicht das Gegentheil bemerkt ist.

[524] **Vorkommen.** Als vanadsaures Bleioxyd, DEL RIO (*A. Gehl.* 2, 695), WÖHLER (*Pogg.* 21, 49), JOHNSTON (*Schw.* 63, 119); — als vanadsaures Kupferoxyd, HESS (*J. pr. Chem.* 14, 52; — ferner in kleinen Mengen, in unbekannter Verbindung im Eisenerz von Taberg, SEKSTRÖM; in der Hohofenschlacke vom Vordenberg in Steiermark, 0,3 Proc. betragend, SCHRÖTTER (*Pogg.* 46, 311); — im Bohnerz von Steinlode bei Goslar, unter 0,2 Proc. betragend, BODEMANN (*Pogg.* 55, 633); im Kupferschiefer von Mansfeld, und in der daraus beim Kupferschmelzen erhaltenen blauen Schlacke, KERSTEN (*Pogg.* 51, 539; 53, 385); in der durch Verschmelzen von Kupferschiefer erhaltenen Schlacke von Sangerhausen in Thüringen und in der von Richelsdorf in Kurhessen, besonders in der blau und schwarz gefärbten, weniger in der braunen oder grauen Schlacke; auch in dem daraus gewonnenen Garkupfer, KERSTEN (*Pogg.* 52, 629); in einem Eisenerz von Maxen bei Pirna und in der bei dem Verschmelzen desselben auf der Friedrich-August-Hütte fallenden Schlacke und Roheisen, KERSTEN (*Pogg.* 59, 121); im unreinen Uranpecherz, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 345; *Pogg.* 54, 600); wie es scheint, als vanadsaurer Kalk, welcher das Uranpecherz in ziegelrothen, stark glänzenden, blättrigen Trümmern durchzieht, FICINUS (*J. pr. Chem.* 26, 35); im Hydrophilit am Taberg, zu 0,1 Proc., LAGERNIKUM (*Jahresber.* 20, 216).

Darstellung. 1. Vanadsäure wird im Koblentiegel dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. — Das Innere der Masse bleibt ein poroses Suboxyd; nur außen zeigt sich wenig reducirtes Vanad. BERZELIUS. JOHNSTON erhielt zum Theil vereinigt Metall. — 2. Man schichtet Stücke von Vanadsäure mit einem ungefähr gleichen Volum von Kaliumstücken in einem Porcellantiegel über einander, bindet den Deckel mit Draht fest, erhitzt, bis die rasch und mit starker Feuerentwicklung eintretende Reduction erfolgt ist, und trennt durch Wasser das vanadsaure Kali vom reducirten pulverigen Vanad. — 3. Man bläst eine Glasröhre in der Mitte zur Kugel auf, bringt in diese Dreifach-Chlorvanad, sättigt dasselbe mit reichlich durchgeleitetem trocknen und luftfreien Ammoniakgas, und

erhitzt unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, die Kugel mittelst der Argand'schen Weingelstlampe. Die Reduction erfolgt so gleich; die Salmiakdämpfe gehen weiter, das Metall bleibt zurück.

Eigenschaften. Nach (1) röthlichweiss, wie Wismuth, schwierig zu feilen, spröde, nicht magnetisch, guter Leiter der Elektricität, liefert ein graues Pulver. JOHNSON. Nach (2) schwarzes, schweres Pulver, im Sonnenlichte flimmernd, erhält unter starkem Druck Metallglanz und Ansehen des Graphits, die Elektricität gut leitend; nach (3) fast silberweiss, stark glänzend, spröde, sehr leicht zu pulvern.

Verbindungen des Vanads.

Vanad und Sauerstoff.

Das Vanad (2) hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; bis zum anfangenden Glühen erhitzt, verbrennt es, jedoch nicht sehr lebhaft, zu einem schwarzen, ungeschmolzenen [525] Oxyd. BERZELIUS. Das Vanad (1) verbrennt dabei unter Erglühen zuerst zu einem indigblauen Oxyd, dann, bei längerem Glühen, zu Vanadsäure; in Sauerstoffgas zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit glänzendem rothen Lichte zu indigblauem Oxyd von krystallischer Textur. JOHNSON. — Das Vanad (1 u. 3) wird durch Salpetersäure und Salpetersalzsäure leicht zu Vanadoxyd oxydirt und mit blauer Farbe gelöst. — Es verändert sich nicht in Wasser, in selbst kochender concentrirter Schwefel-, Salz- oder Fluss-Säure, in kochender Kalilauge und in glühendem gewässerten oder kohlensauern Kalk, wofern die Luft abgehalten wird.

A. Vanadsuboxyd. VO.

Darstellung. 1. Man reducirt Vanadsäure in der Rothglühhitze durch Wasserstoffgas. — Es entsteht dieselbe Oxydationsstufe, man erhitze nicht ganz bis zum Glühen, oder bis zum schwachen oder heftigen Glühen. Wandte man nach dem Schmelzen krystallisirte Vanadsäure an, so behält sie bei der Verwandlung in Suboxyd ihre krystallische Textur. — 2. Man schmelzt Vanadsäure im Kohlentiegel.

Nach (1) schwarz, halb metallglänzend, von schwarzem Pulver; nach (2) zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse, von der Farbe und dem Glanz des Graphits. Im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar, guter elektrischer Leiter.

BERZELIUS.			
V	68,6	89,56	89,538
O	8	10,44	10,462
VO	76,6	100,00	100,000

(VO = 856,89 + 100 = 956,89. BERZELIUS.)

Wird durch Chlorgas in der Hitze in Dreifach-Chlorvanad und Vanadsäure zersetzt.

Weder mit Säuren, noch Alkalien verbindbar, so lange es sich nicht höher oxydirt. Selbst kochende Säuren lösen es daher nicht, mit Ausnahme der Salpetersäure; Alkalien lösen es langsam, durch die oxydirende Wirkung der Luft in Oxyd verwandelt. BERZELIUS.

B. Vanadoxyd, vanadige Säure. VO^2 .

Vanadinoxyd, vanadinichte Säure.

Bildung. Das Metall verbrennt beim Erhitzen an der Luft zuerst zu Oxyd; das Suboxyd verbrennt gleich Zunder zu schwarzem Oxyd.

Darstellung. 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 19 Th. (1 At.) Suboxyd und 23 Th. (1 At.) Vanadsäure in einem Strom von kohlen saurem Gas bis zum Weißglühen. — 2. Man glüht das Oxydhydrat im Vacuum. Auch kann man vanadsaures Ammoniak in einer Retorte glühen, dann ist aber dem Oxyd theils etwas Suboxyd, theils etwas Säure beigemischt.

Eigenschaften. Schwarz, erdig, bei der Bereitung nach (1) wegen der Schmelzung der Vanadsäure zusammengebacken. [526.] Schmilzt nicht beim Erweichungspuncte des Glases. Neutral gegen Pflanzenfarben.

BERZELIUS.			
V	68,6	81,09	81,056
2 O	16	18,91	18,944
VO^2	84,6	100,00	100,000

$$(VO^2 = 856,89 + 2 \cdot 100 = 1056,89. \text{ BERZELIUS.})$$

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Vanadoxydhydrat.* — Man fällt ein Vanadoxydsalz, z. B. schwefelsaures, durch kohlen saures Natron in ganz geringem Ueberschusse. Um alle Vanadsäure zu beseitigen, muss man zuvor durch die Lösung des Vanadoxydsalzes etwas Hydrothion leiten, und den Ueberschuss desselben durch gelindes Erwärmen wieder entfernen, oder die Lösung bei Ueberschuss der Säure mit etwas Zucker oder Weingeist kochen. — Die über dem grauweißen, sich schwer setzenden Hydrate stehende Flüssigkeit muß farblos sein. Ist sie blau, so fehlt es an kohlen saurem Natron; ist sie braun, so ist dasselbe überschüssig und hält Oxydhydrat gelöst; ist sie grün, so hielt die Lösung Vanadsäure. — Man wäscht das Hydrat bei abgehaltener Luft, am besten mit der Waschflasche von BERZELIUS, so dass das Filter immer voll Wasser steht. Zuletzt gießt man dieses ab, presst das Filter zwischen Fließpapier aus und trocknet im Vacuum. Hält, auf diese Weise bereitet, oft eine Spur Kohlensäure.

Grau. Hatte das Hydrat während des Waschens Gelegenheit, sich zu oxydiren, oder ist es nach dem Trocknen nur einige Stunden in lufthaltigen Gefäßen aufbewahrt, so zeigt es einen Stich ins Braune. Neutral gegen blaues und geröthetes Lackmus. Einige Stunden auf feuchtem Lackmuspapier befindlich, röthet es dieses wegen Bildung von Vanadsäure. — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und trocknes Oxyd.

b. Mit Säuren zu *Vanadoxydsalzen.* — Das geglühte Oxyd löst sich vollständig, jedoch langsam in Säuren, das Hydrat schneller. Die trocknen Salze sind braun oder grün, die gewässerten theils dunkel, theils mittel-, theils hellblau. Sie lösen sich größtentheils in Wasser. Die Lösung, auch die der basischen, hat eine schöne mittelblaue Farbe und schmeckt süßlich herb, ganz wie die der Eisenoxydulsalze. Sie färbt sich an der Luft durch Oxydation häufig grün. Sie gibt mit überschüssigem Ammoniak unter Entfärbung der Flüssigkeit einen braunen Niederschlag von vanadigsaurem Ammoniak, der sich in reinem Wasser mit brauner Farbe löst; — mit ätzendem oder mit einfach-kohlen saurem Kali oder Natron einen grauweißen Niederschlag von Hydrat, der sich bei überschüssigem Alkali mit brauner Farbe als vanadigsaures

Alkali löst, welches durch noch mehr Alkali wieder gefällt wird; — mit zweifach-kohlensaurem Alkali einen grauweißen Niederschlag, im Ueberschuss des zweifach-kohlensauren Alkali's mit blassblauer Farbe löslich; — mit Hydrothion-Ammoniak [527] einen schwarzbraunen Niederschlag von Zweifach-Schwefelvanad, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit tiefer Purpurfarbe löst; — mit Einfach-Cyaneisenkalium einen gelben, sich an der Luft grünfärbenden, nicht in Säuren löslichen Niederschlag; — mit Anderthalb-Cyaneisenkalium einen gelbgrünen gallertartigen Niederschlag; — mit Galläpfelaufguss ein blauschwarzes, der Tinte ähnliches Gemisch, welches bei längerem Stehen schwarze Flocken von gerbsaurem Vanadoxyd absetzt. — Hydrothion äußert keine Wirkung. Zink fällt kein Vanad.

c. Mit Salzbasen zu *vanadigsauren Salzen*. — Die Verbindungen mit den löslicheren Alkalien erhält man durch Auflösen des Oxyds in wässrigen Alkalien, die übrigen Salze, die sämmtlich nicht in Wasser löslich sind, durch doppelte Affinität als pulverige Niederschläge. — Mit einfach-kohlensauren Alkalien bildet das Vanadoxyd eine braune Lösung, welche neben vanadigsaurem Alkali 2fach-kohlensaures hält. — Die vanadigsauren Salze sind dunkelbraun oder schwarz. — Im feuchten, oder mit Wasser bedeckten oder darin gelösten Zustande oxydiren sie sich an der Luft leicht unter anfänglich grüner Färbung zu vanadsauren Salzen, womit meistens Lösung verknüpft ist; die dunkelbraune wässrige Lösung der vanadigsauren Alkalien entfärbt sich dabei von oben nach unten, ohne eine grüne Färbung zu zeigen. Die gelösten vanadigsauren Alkalien färben sich mit Säuren blau durch Bildung von Doppelsalzen; durch Hydrothion purpurroth durch Bildung von Zweifach-Schwefelvanadmetall; und mit Galläpfeltinctur schwarzblau.

Mittlere Oxydationsstufen zwischen Vanadoxyd und Vanadsäure.

Wohl als Verbindungen des Vanadoxyds mit verschiedenen Mengen von Vanadsäure zu betrachten.

1. Purpurfarbiges Vanadoxyd.

Schüttelt man Vanadoxydhydrat, welches 24 Stunden lang in nicht völlig verschlossenen lufthaltigen Gefäßen aufbewahrt war, mit Wasser und filtrirt, so erhält man eine braungrüne Lösung des purpurfarbigen und des grünen Oxyds; das auf dem Filter rückständige Hydrat, mit frischem Wasser gewaschen, färbt dieses dunkelbraun; einer dritten Wassermenge theilt es blofs noch purpurfarbenes mit, eine schön dunkelpurpurne Lösung liefernd, die sich bei abgehaltener Luft hält, aber bei Luftzutritt erst grün, dann gelb färbt. — Theilt das auf dem Filter befindliche Hydrat dem Waschwasser keine Farbe mehr mit, so braucht man es nur einige Zeit der Luft darzubieten, worauf es dieselben Färbungen des Wassers hervorbringt. BERZELIUS.

2. Grünes Vanadoxyd. $\text{VO}^2, 2\text{VO}^3$.

a. Das nach (1) erhaltene Suboxyd (II, 518) bildet an der Luft langsam etwas grünes Oxyd, um so leichter, bei je niedrigerer Temperatur das Suboxyd dargestellt wurde.

b. Ein inniges Gemenge von 1 Th. (1 At.) Suboxyd und 6 Th. (5 At.) Vanadsäure bis zum Schmelzen erhitzt, liefert ein dunkelgrünes [528] Glas, dessen Pulver sich in Wasser allmählig zu einer undurchsichtigen grünen Flüssigkeit löst. $\text{VO} + 5\text{VO}^3 = 2(\text{VO}^2, 2\text{VO}^3)$. Dasselbe Glas erhält man beim Zusammenschmelzen von 5 Th. (1 At.) Vanadoxyd mit 11 Th. (2 At.) Vanadsäure.

c. Lässt man das feuchte Vanadoxydhydrat an freier Luft austrocknen, wobei es sich erst braun, dann grün färbt, und bringt es in eine kleine Flasche, die man ganz mit Wasser füllt und verschließt, so erhält man eine undurchsichtige grüne Lösung, welche, filtrirt, und im Vacuum über Vitriolöl abgedampft, eine schwarze, amorphe, rissige, völlig in Wasser lösliche Masse lässt.

d. Durch Vermischen wässriger Lösungen von Vanadoxydsalzen, die keine überschüssige Säure halten, und von vanadsaurem Alkali erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit. z. B. $\text{VO}^2, 2\text{SO}^3 + 2(\text{K}, \text{VO}^3) = 2(\text{K}, \text{SO}^3) + \text{VO}^2, 2\text{VO}^3$. Ein Theil des erzeugten grünen Oxyds fällt, wenn die Lösungen etwas concentrirt sind, nieder, weil es in Wasser, welches ein anderes Salz hält, schwer löslich ist, und das übrige kann daher durch Salmiak noch größtentheils gefällt werden. Der Niederschlag löst sich nicht in absolutem, aber in Weingeist von 0,86 spec. Gew. Die wässrige Lösung des grünen Oxyds, so weit verdünnt, dass sie durchsichtig ist, erscheint schön grasgrün. — Wenig Kali färbt die Lösung dunkler; die Flüssigkeit kann, wenn sie nicht zu verdünnt ist, zur Trockne abgedampft werden (während sich die verdünnte durch Bildung von vanadsaurem Kali gelb färbt). Der Rückstand löst sich in Wasser wieder mit grüner Farbe und gibt mit Erd- und schweren Metall-Salzen grüne Niederschläge. Die Kaliverbindung lässt sich als ein Gemisch von vanadigsaurem Kali und vanadsaurem Kali betrachten. — Größere Mengen von Kali fällen aus der grünen Lösung bei gelindem Erwärmen vanadigsaures Kali (weil dieses in kalihaltendem Wasser nicht löslich ist), während vanadsaures gelöst bleibt. — Auch Ammoniak gibt mit der wässrigen Lösung des grünen Oxyds ein grünes Gemisch; eben so kohlensaures Ammoniak, während kohlensaures Kali und Natron die Lösung braun färben, ohne Niederschlag. BERZELIUS.

3. Gelbgrünes Vanadoxyd. $\text{VO}^2, 4\text{VO}^3$.

Man fällt ein gesättigtes Vanadoxydsalz durch 2fach-vanadsaures Alkali (z. B. $\text{VO}^2, 2\text{SO}^3 + 2(\text{K}, 2\text{VO}^3) = 2(\text{K}, \text{SO}^3) + \text{VO}^2, 4\text{VO}^3$). — Die trockne Verbindung gleicht dem grünen Oxyd; aber sie löst sich schwieriger in Wasser, theilt ihm eine mehr gelbgrüne Farbe, und ist daraus vollständiger durch Salmiak fällbar. BERZELIUS.

4. Pomeranzengelbes Vanadoxyd.

Man bietet die wässrige Lösung des purpurnen, grünen oder gelbgrünen Oxyds, welche über 1 Proc. Oxyd halten muss, der Luft dar (ist das Oxyd in noch mehr Wasser gelöst, so geht es völlig in Vanadsäure über). Die Farbe der Lösung geht aus Grün in Gelb, dann in Orange über, und lässt dann beim Verdunsten in gelinder Wärme blasspomeranzengelbe Krystalle, in $22\frac{1}{2}$ Th. Wasser mit Pomeranzenfarbe löslich, und sich beim Erhitzen unter Wasserverlust grün färbend. BERZELIUS.

C. Vanadsäure. VO^3 .

Vanadinsäure, Acide vanadique.

Bildung. Durch längeres Erhitzen des Metalls oder eines niedrigeren Oxyds an der Luft; durch Oxydation derselben mit Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Salpeter.

Darstellung. a. Aus der Frischschlacke des Taberger Eisens. 1. Man pulvert sie so weit, dass sie durch ein Haarsieb geht, da [529] die Eisenkörner das feinere Pulvern hindern, übergießt das mit Wasser befeuchtete Pulver in einer Schale mit etwas Salpetersäure, erwärmt unter Umrühren, bis frische Säure keine oxydirende Wirkung mehr zeigt, glüht den zur Trockne abgedampften Rückstand in einer eisernen Pfanne, pulvert ihn sehr fein, schlämmt ihn und trocknet ihn auf einem Filter. Man mengt 3 Th. dieses Pulvers mit 2 Th. Salpeter und 1 Th.

(trocknem?) kohlensauen Natron innig mittelst 3maligen Durchsiebens, glüht das Gemenge in einer gusseisernen Pfanne mit Deckel 4 Stunden lang so stark, als die Pfanne ertragen kann, pulvert den dichten festen Klumpen, kocht ihn in einem Silberkessel mehrmals mit Wasser aus, neutralisirt die Flüssigkeit genau mit Salpetersäure, die zuvor durch Kochen von aller Untersalpetersäure, welche die Vanadsäure zu Vanadoxyd reduciren würde, befreit ist, filtrirt von der gefällten Kieselerde ab (welche, wenn sie ziegelroth gefärbt sein sollte, durch Ammoniak, dann durch kochendes Wasser vom anhängenden Vanad zu befreien ist), fällt das Filtrat durch salpeter- oder essig-saures Bleioxyd, wäscht den Niederschlag, presst ihn aus, rührt ihn mit concentrirter Salzsäure wiederholt zusammen, fügt Weingeist hinzu, erhitzt das Gemenge einige Stunden fast bis zum Kochen des Weingeistes, und filtrirt. Das blaue Filtrat hält, außer salzsaurem Vanadoxyd, Phosphorsäure, Alaunerde und Zirkonerde. Man dampft es in einer Retorte ab, löst den Rückstand in Wasser, versetzt die Lösung mit Salpetersäure, sättigt sie dann mit kohlensauem Kali, dampft sie ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, bis er völlig fließt, löst ihn in möglichst wenig Wasser, und bringt in die kalte Lösung ein großes Stück Salmiak, welches vanadsaures Ammoniak fällt. Dieses wird auf dem Filter zur Entfernung der Phosphorsäure mit Salmiaklösung gewaschen, dann durch Weingeist vom Salmiak befreit, und an offner Luft geglüht, wenn man Vanadsäure, oder im verschlossenen Tiegel, wenn man Vanadoxyd erhalten will. SEFSTRÖM. — Der so erhaltenen Vanadsäure hängt nach BERZELIUS noch etwas Kieselerde hartnäckig an, welche sich mit derselben in Säuren und Alkalien löst. Um sie zu entfernen, löst man die Vanadsäure in Vitriolöl, fügt hierzu Flusssäure und dampft zur Trockne ab; zuerst entweicht Fluorsilicium, dann die Schwefelsäure. — 2. BERZELIUS glüht die feingepulverte Schlacke mit gleichviel Salpeter und der doppelten Menge von kohlensauem Natron, kocht die Masse mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure, fällt es durch salzsauren Baryt oder essigsaures Bleioxyd, digerirt den gewaschenen Niederschlag $\frac{1}{2}$ Stunde mit Vitriolöl, verdünnt die rothe Flüssigkeit mit Wasser, digerirt das Filtrat mit Weingeist, filtrirt die blaue Flüssigkeit, dampft sie zur Syrupdicke ab, hierauf nach Zusatz von etwas Flusssäure im Platintiegel über offenem [530] Feuer so weit, bis in der Glühhitze alle Schwefelsäure verjagt ist, fügt zur rückständigen Vanadsäure so lange Salpeter in kleinen Antheilen, bis eine herausgenommene Probe der geschmolzenen Masse nach dem Erkalten nicht mehr roth erscheint, löst in Wasser, filtrirt von der aus Alaunerde, Zirkonerde, Kieselerde und wenig Vanadsäure bestehenden Verbindung ab, wäscht diesen Rückstand ein wenig, und fällt aus dem Filtrate durch ein Stück Salmiak das vanadsaure Ammoniak. Wäre die Flüssigkeit alkalisch, so würde etwas basisch-phosphorsaures Ammoniak mit niederfallen. Aus der Verbindung mit den 3 Erden lässt sich die Vanadsäure durch Zweifach-Hydrothion-Alkali ausziehen.

b. Aus der Mansfelder Kupferschlacke. — Man schmelzt 1 Th. gepulverte Schlacke mit 3 Th. kohlensauem Natron und 1 Th. Salpeter in einem schmiedeisernen Tiegel, kocht die gepulverte grünelbe Masse mit Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wobei es grün wird, und Kieselerde abscheidet, dampft zur Trockne ab, nimmt den

Rückstand in reinem (nicht in Säure-haltigem) Wasser auf, fällt das Filtrat durch [nicht überschüssiges] Hydrothion - Ammoniak, röstet den gewaschenen und getrockneten braunen Niederschlag, schmelzt ihn mit etwas Salpeter, löst die Masse in Wasser, neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure und fällt durch Salmiak vanadsaures Ammoniak. KERSTEN (*Pogg.* 51, 539).

c. Aus Uranpecherz. — Dasselbe hält Uran, Vanad, Zink, Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Arsen und Schwefel. — Man schmelzt das Pulver mit gleichviel Salpeter und kohlensaurem Natron, kocht mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat genau durch Salpetersäure (ein Ueberschuss derselben lässt sich an der gelben Färbung der Flüssigkeit erkennen), fällt durch salzsauren Baryt oder essigsames Bleioxyd, zersetzt den gewaschenen Niederschlag durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt das gelbe Filtrat, welches neben der Vanadsäure noch Arsensäure hält, mit Ammoniak, und fällt durch ein Stück Salmiak das vanadsaure Ammoniak. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 345).

d. Aus vanadsaurem Bleioxyd. — Dasselbe hält außerdem Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und wenig erdige Basen. — Man löst es in Salpetersäure, fällt durch Hydrothion Blei und Arsen, filtrirt, kocht das blaue Filtrat ein wenig, um das Hydrothion auszutreiben, und noch eine Spur Schwefelarsen zu fällen, dampft bei mäßiger Wärme zur Trockne ab, kocht den dunkelrothen Rückstand mit einer völlig gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche man nach und nach zusetzt, und filtrirt kochend. Beim Erkalten krystallisirt in weissen Nadeln das vanadsaure Ammoniak, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. JOHNSTON.

Man erhitze das vanadsaure Ammoniak in einem offenen [531] Tiegel unter öfterem Umrühren nicht bis zum Glühen, bis die schwarze Farbe der Masse in die dunkelrothe übergegangen ist. BERZELIUS.

Eigenschaften. Erstarrt, nach dem Schmelzen abgekühlt, zu einer stark glänzenden, gelbrothen, an den Kanten gelb durchscheinenden, aus Krystallnadeln bestehenden Masse mit Höhlungen, welche Drusen von kleinen Krystallen enthalten. Hält die Säure Vanadoxyd oder ein anderes schweres Metalloxyd beigemischt, so krystallisirt sie nicht nach dem Schmelzen, sondern bildet blumenkohlformige Auswüchse, und erscheint schwarz; hält sie weniger Vanadoxyd, so krystallisirt sie zwar, ist aber dunkler, ins Violette. — Das Pulver ist ziegelroth, das feinere rostgelb, um so blasser, je feiner. Die Vanadsäure schmilzt bei anfangender Glühhitze (zu einer gelbrothen, SEFSTRÖM, dunkelrothen, JOHNSTON, Flüssigkeit); sie krystallisirt dann beim Abkühlen, nachdem sie im Tageslichte zu glühen aufgehört hat, und kommt hierdurch von Neuem ins Glühen, welches von außen als glühender Ring anfängt und sich dann in die Mitte zieht, wo es am längsten anhält. Sie zieht sich hierbei bedeutend zusammen, so dass sie leicht vom Tiegel losgeht. — Die Säure ist nicht verdampfbar. Sie leitet nicht die Elektricität. Sie ist geschmacklos und röthet feuchtes Lackmuspapier.

BERZELIUS.			
V	68,6	74,08	74,045
3 O	24	25,92	25,955
VO ³	92,6	100,00	100,000

$$\cdot (VO^3 = 856,89 + 3 \cdot 100 = 1156,89. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. Die Säure verliert bei Abhaltung brennbarer Stoffe selbst in der Weisglühhitze keinen Sauerstoff. **BERZELIUS.** — 1. Durch Kalium beim Erhitzen, unter lebhafter Feuerentwicklung, zu Metall; durch Weisglühen mit Kohle theils zu Suboxyd, theils zu Metall. **BERZELIUS, JOHNSTON.** Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird sie nach dem Schmelzen zu graphitähnlichem Suboxyd reducirt; bei Zusatz von kohlensaurem Natron lässt sich kein Metall erhalten. **BERZELIUS.** — 2. Durch Wasserstoffgas in der Glühhitze und noch darunter zu Suboxyd. — 3. In der wässrigen Lösung zu Oxyd: durch Hydrothion, unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel; durch Salzsäure langsam, unter Freiwerden von Chlor; durch phosphorige, schweflige und Untersalpeter-Säure, oder rauchende Salpetersäure; durch die Oxydulsalze mehrerer schwerer Metalle und durch organische Verbindungen, wie Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure, Weingeist und Zucker. — 4. Hydrothion-Ammoniak färbt die wässrige Lösung rothbraun.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Wässrige Vanadsäure.* — 1 Th. Säure löst sich in ungefähr 1000 Th. kochendem Wasser. Schüttelt man ihr Pulver mit Wasser, so entsteht eine gelbe Milch, aus der sich der ungelöst bleibende Theil der Säure erst in einigen Tagen absetzt, ohne sich in ein Hydrat verwandelt [532] zu haben. — Die gelbe, geschmacklose, Lackmus-röthende Lösung setzt beim Abdampfen die meiste Säure im wasserfreien Zustande am Rande der Schale in rothen Ringen ab; doch bilden sich zuletzt, weil der Staub der Luft reducirend wirkt, einige wasserhaltende Krystalle des pomeranzengelben Oxyds (H_2O , 520), durch leichtere Löslichkeit ausgezeichnet. **BERZELIUS.** Hydrothion fällt daraus ein Gemenge von Vanadoxyd und Schwefel.

b. Mit stärkeren Säuren. — Die Vanadsäure löst sich leicht in stärkeren Säuren zu gelben oder rothen Flüssigkeiten, welche sich beim Kochen oft entfärben und welche beim Verdunsten rothe oder gelbe, zum Theil krystallisirte Verbindungen lassen, von stark zusammenziehendem, hinterher säuerlichen Geschmack, dem der Eisenoxydsalze ähnlich. Die völlig mit Vanadsäure gesättigten Lösungen setzen beim Kochen und Abdampfen einen nicht krystallischen braunrothen Niederschlag ab, welcher überschüssige Vanadsäure hält. — An der Luft färben sich die Lösungen allmählig grün, wohl durch hineinfallenden reducirenden Staub. Durch Hydrothion, Kleesäure, Weinsäure, Weingeist, Zucker u. s. w. werden sie durch Bildung von Vanadoxydsalzen blau. Alkalien geben mit ihnen einen rostbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Alkali mit gelber oder brauner Farbe löst. Hydrothionammoniak gibt einen braunen Niederschlag von Dreifach-Schwefelvanad, in überschüssigem Hydrothionammoniak mit rothbrauner Farbe löslich. Einfach-Cyaneisenkalium fällt sie schön grün, Galläpfeltinctur nach einiger Zeit schwarzblau.

c. Mit Salzbasen zu *vanadsauren Salzen, Vanadates.* — Die einfach-sauren Salze sind in der Regel gelb; doch können die der Alkalien und des Zink-, Kadmium- und Blei-Oxyds auch in einem isomeren farblosen Zustande erhalten werden. Diese Entfärbung tritt ein beim Erhitzen des festen, in einer wässrigen Flüssigkeit befindlichen, oder des in Wasser gelösten Salzes nicht bis zu 100° ; oft auch bei gewöhnlicher Temperatur in längerer Zeit, besonders wenn die Flüssigkeit etwas freies oder kohlensaures Alkali

enthält. Die zweifach-sauren Salze erscheinen in größeren Krystallen morgenroth, in kleineren gelb. — Die vanadsauren Salze zeigen keinen Geschmack, der von der Säure herrührte. Sie halten, wenn die Basis nicht flüchtig oder zerstörbar ist, die Glühhitze ohne Zersetzung aus. — Die meisten sind in Wasser leicht löslich, weniger in solchem, welches überschüssiges Alkali oder Salmiak und andere Salze gelöst hält; die übrigen sind schwer löslich; sie lösen sich nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung färbt sich mit stärkeren Säuren roth, entfärbt sich aber oft wieder nach einiger Zeit; dampft man dieses Gemisch ab, welches von der stärkeren Säure bloß die zur Sättigung der Basis erforderliche Menge hält, so setzt sich eine rothe [533] Masse ab, welche ein sehr schwer lösliches übersaures vanadsaures Salz ist; bei Ueberschuss der stärkeren Säure scheidet sich eine Verbindung dieser mit überschüssiger Vanadsäure ab. Sie fällen die Salze des Antimon-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Oxyds pomeranzengelb. Mit Galläpfelaufguss geben sie nach einiger Zeit ein tintenschwarzes Gemisch.

Die Vanadsäure löst sich nicht in wasserfreiem, wenig in wässrigem Weingeist.

D. Uebervanadsäure?

Wässrige Vanadsäure gibt mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd ein lebhaft rothes Gemisch. *BARRKSWIL (Compt. rend. 16, 1085).*

Kohlensaures Vanadoxyd scheint nicht für sich bestehen zu können, bloß in Verbindung mit kohlensauen Alkalien.

Vanad und Boron.

Boraxsaures Vanadoxyd. — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit Borax einen grauweißen Niederschlag, nicht in Wasser löslich, aber in wässriger Boraxsäure mit blauer Farbe, die an der Luft schnell in Grün übergeht. *BERZELIUS.*

Vanad und Phosphor.

A. *Phosphor-Vanad.* — Das Vanad, in dem Dampfe des Phosphors geglüht, nimmt ihn nicht auf. — Beim Weißglühen des phosphorsauren Vanadoxyds mit wenig Zucker in einer Retorte, oder für sich im Kohlentiegel erhält man eine graue poröse Masse, die sich zusammendrücken lässt und dabei Farbe und Glanz des Graphits annimmt.

B. *Phosphorsaures Vanadoxyd.* — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in etwas überschüssiger Phosphorsäure, unter 50° verdunstend, liefert kleine blaue Krystalle, die sich von der farblosen, bloß aus Phosphorsäure bestehenden Mutterlauge durch Abgießen und Waschen mit Weingeist befreien lassen. Sie lassen beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine weiße, aufgeblähte, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse, welche gleich den Krystallen an der Luft schnell zu einem dicken blauen Syrup zerfließt. Wird diese jedoch der Weißglühhitze ausgesetzt, so sintert sie unter unvollständiger Schmelzung zu einer schwarzen, nicht mehr in Wasser löslichen Masse [von pyrophosphorsaurem Vanadoxyd?] zusammen. — Die Krystalle zerfließen schnell an der Luft. — Fällt man ihre concentrirte Lösung durch wasserfreien Weingeist, und

wäscht den entstandenen gallertartigen, graublauen, nach dem Trocknen fast weißen Niederschlag mit Weingeist aus, so erhält man ein wahrscheinlich *basisches*, nicht an der Luft zerfließendes, nur theilweise in Wasser lösliches Salz.

[534] C. *Phosphorsaure Vanadsäure*. — a. Man dampft die Lösung des phosphorsauren Vanadoxyds in Salpetersäure ab, bis sie roth geworden ist und Dämpfe von Salpetersäure entwickelt. Beim langsamen Erkalten entsteht eine aus feinen Krystallkörnern bestehende citrongelbe Rinde. Die farblose Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch etwas von dieser Verbindung. Man befreit sie durch Abspülen mit kaltem Wasser von der anhängenden Salpetersäure. Sie färbt sich, wenn man ihr Krystallwasser durch Erhitzen austreibt, strohgelb. Sie löst sich sehr langsam, mit citrongelber Farbe, in Wasser.

b. Durch Auflösen der Vanadsäure in Phosphorsäure erhält man eine rothe Lösung, die beim Abdampfen eine rothe zerfließliche Masse gibt.

Vanad und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefelvanad*. — *Vanadiges Sulfid*. — Das Vanad nimmt beim Erhitzen mit Schwefel oder beim Glühen in Schwefeldampf keinen Schwefel auf. — 1. Man erhitzt Vanadsuboxyd in einem Strom von Hydrothiongas bis zum vollen Glühen. Hierbei bildet sich Wasser, und es scheidet sich Wasserstoffgas und selbst etwas Schwefel ab. [Es scheint zuerst Einfach-Schwefelvanad zu entstehen, welches dann dem übrigen Hydrothion so lange Schwefel entzieht, bis es in Zweifach-Schwefelvanad verwandelt ist. Zuerst: $\text{VO} + \text{HS} = \text{VS} + \text{H}_2\text{O}$; hierauf: $\text{VS} + \text{HS} = \text{VS}_2 + \text{H}_2$]. Vanadoxyd, in Hydrothiongas geglüht, wird zuerst zu Suboxyd reducirt unter Absatz von Schwefel und Wasser [$\text{VO}_2 + \text{HS} = \text{VO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$]. — 2. Man mischt ein Vanadoxydsalz mit überschüssigem Hydrothion-Alkali, bis das gefällte Schwefelvanad wieder gelöst ist und fällt dieses dann durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Hydrothion-Alkali darf keinen überschüssigen Schwefel enthalten, sonst mischt sich dem Niederschlage Dreifach-Schwefelvanad bei. Der Niederschlag ist anfangs braun, wird aber bei seiner Vereinigung schwarz. Er lässt sich ohne Zersetzung waschen und trocknen.

Schwarz, zusammengebacken, nimmt beim Druck Glanz an, aber keinen metallischen; gibt ein braunes Pulver.

BERZELIUS.			
V	68,6	68,49	68,023
2S	32	31,81	31,977
VS*	100,6	100,00	100,000

Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Schwefelflamme und lässt zuerst eine am Rande blaue, in der Mitte purpurne Haut, dann, bei längerem Erhitzen, geschmolzene Vanadsäure. — Wird durch Salpeter- oder Salpetersalz-Säure in schwefelsaures Vanadoxyd verwandelt. — Bleibt in Salz- oder Schwefel-Säure unverändert. — Das nach (1) bereitete löst sich nicht in wässrigem ätzenden und Hydrothion-Kali, aber das nach (2) bereitete löst sich darin mit Purpurfarbe, und in kochendem kohlensauren Kali mit braungelber.

[535] *Verbindungen*. a. Mit Boraxsäure. — b. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelvanadmetallen*, oder *Sulfovanadi-*

ten. Die löslichen der Alkalimetalle erhält man entweder durch Sättigen eines vanadigsauren Alkali's mit Hydrothion, $\text{K}_2\text{O}, \text{VO}^2 + 3\text{HS} = \text{K}_2\text{S}, \text{VS}^2 + 3\text{HO}$, oder, theils mit Einfach-Hydrothion-Alkali, theils mit einem andern Salze gemischt, durch Auflösen des Vanadoxydhydrats in wässrigen Zweifach-Hydrothion-Alkalien, oder durch Versetzen eines Vanadoxydsalzes mit Zweifach-Hydrothion-Alkali. [z. B.: $\text{VO}^2 + 2(\text{KS}, \text{HS}) = \text{KS}, \text{VS}^2 + \text{KS} + 2\text{HO}$ und: $\text{VO}^2, 2\text{SO}^3 + 3(\text{KS}, \text{HS}) = \text{KS}, \text{VS}^2 + 2(\text{KO}, \text{SO}^3) + 3\text{HS}$; hiernach entwickelt sich bei Anwendung eines Vanadoxydsalzes die Hälfte des Hydrothions, und es ist in diesem Falle auch Einfach-Hydrothion-Alkali oder Einfach-Schwefelmetall hinreichend.] — Das Vanadoxydsalz muss frei von Vanadsäure und das Hydrothion-Alkali frei von überschüssigem Schwefel sein, wenn nicht zugleich Dreifach-Schwefelvanadmetall entstehen soll. — Die unlöslichen Zweifach-Schwefelvanadmetalle erhält man durch doppelte Affinität. — Die Verbindungen des Ammoniums, Kaliums und Natriums sind in trockenem Zustande schwarz und lösen sich in Wasser mit schöner Purpurfarbe, gleich den übermangansäuren Alkalien, welche jedoch durch fremde schwere Schwefelmetalle schmutzig wird. Die Verbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums sind gelb und nur wenig in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelvanad.* — *Vanadinsulfid.* — Man fällt die Lösung der Vanadsäure in Hydrothion-Ammoniak, oder die mit Hydrothion gesättigte wässrige Lösung eines vanadsauren Salzes durch überschüssige Schwefel- oder Salz-Säure. — Bei zu wenig Säure fällt eine schwer lösliche Verbindung von Schwefel-Alkalimetall mit sehr überschüssigem Dreifach-Schwefelvanad nieder. Der Niederschlag lässt sich ohne Zersetzung waschen und trocknen.

Im feuchten Zustande heller braun, als feuchtes Zweifach-Schwefelvanad; nach dem Trocknen fast schwarz, doch von leberbraunem Pulver.

BERZELIUS			
V	68,6	58,83	58,647
3S	48	41,17	41,353
VS ³	116,6	100,00	100,000

Verliert, in einer Retorte erhitzt, sein drittes At. Schwefel und lässt Zweifach-Schwefelvanad. Wird nicht durch Schwefelsäure zersetzt. Löst sich in ätzenden, kohlen-sauren und Hydrothion-Alkalien mit rothbrauner Farbe.

Verbindet sich mit elektropositiveren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelvanadmetallen* oder *Sulfovanadaten*. — *Darstellung.* 1. Man sättigt ein gelöstes vanadsaures Alkali mit Hydrothion, oder mischt es mit Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, wobei Ammoniak frei wird (z. B. $\text{K}_2\text{O}, \text{VO}^3 + 4\text{HS} = \text{K}_2\text{S}, \text{VS}^3 + 4\text{HO}$). — 2. Man löst Vanadsäure in Zweifach-Hydrothionalkali [536]. [Die Auflösung hält zugleich Einfach-Schwefelalkalimetall oder Einfach-Hydrothionalkali; z. B. $\text{VO}^3 + 3(\text{KS}, \text{HS}) = \text{KS}, \text{VS}^3 + 2\text{KS} + 3\text{HO}$]. — 3. Man löst Dreifach-Schwefelvanad in wässrigem ätzenden, kohlen-sauren oder Hydrothion-Alkali. [Bei ätzendem und kohlen-saurem Alkali entsteht ohne Zweifel zugleich vanadsaures Alkali; z. B. $4\text{VS}^3 + 4\text{KO} = 3(\text{KS}, \text{VS}^3) + \text{KO}, \text{VO}^3$]. — 4. Man schmelzt Körper, die Vanad enthalten, mit kohlen-saurem Kali und Schwefel. Dieses Verfahren liefert weniger reine Verbindungen, dient jedoch, um das Vanad aus verschiedenen andern Verbindungen auszuziehen. — 4. Die unlöslichen Verbindungen der

Erd- und schweren Metalle erhält man durch Fällung der löslichen mittelst eines Erd- oder schweren Metallsalzes.

Die Dreifach-Schwefelvanadmetalle sind in trockner Gestalt schwarzbraun. Die des Kalliums und Natriums lösen sich leicht in Wasser mit rothbrauner Farbe, die des Baryums, Strontiums und Calciums schwierig, die übrigen nicht. Aus den Lösungen fällen Säuren im Ueberschuss das braune Dreifach-Schwefelvanad, doch wird von diesem im Moment der Fällung durch Salzsäure, fast gar nicht durch Schwefelsäure, ein kleiner Theil zersetzt, so dass die Flüssigkeit blau gefärbt erscheint. Weingeist gibt mit der wässrigen Lösung einen dunkelrothen krystallischen Niederschlag.

C. Schwefelsaures Vanadoxyd. — a. Basisch. — Man sättigt in gelinder Wärme verdünnte Schwefelsäure oder eine etwas concentrirte Lösung des Salzes b völlig mit Vanadoxydhydrat, und verdampft die Lösung bei gelinder Wärme oder im Vacuum über Vitriolöl. — Der blaue, durchscheinende, amorphe Rückstand, einige Zeit auf 100° erhitzt, färbt sich braun, bleibt jedoch mit blauer Farbe in Wasser löslich. — Lässt man die Lösung freiwillig an der Luft verdunsten, so färbt sie sich grün, und setzt bei weiterer Concentration grünes Oxyd ab, wobei sie zu einer concentrirten blauen Lösung des Salzes b wird.

b. Zweifach. — Man löst Vanadsäure oder durch Glühen des vanadsauren Ammoniaks erhaltenes Vanadoxyd in einem erwärmten Gemisch von gleichviel Vitriolöl und Wasser, und fügt hierzu entweder so lange Kleesäure, als sich Kohlensäure entwickelt, oder verdünnt die Lösung mit Wasser, leitet so lange Hydrothion hindurch, bis alle Vanadsäure zu Oxyd reducirt ist, und dampft das Filtrat ab. — Man gießt von der gebildeten hellblauen Krystallrinde, welche wahrscheinlich ein saures Salz ist, da ihr der Weingeist Säure entzieht, die saure Mutterlauge, die noch etwas Salz gelöst hält, ab, wäscht die Rinde einigemal mit Weingeist, und stellt sie dann, mit Weingeist übergossen, einige Zeit hin. Hierbei zerfällt die Rinde unter Aufquellen zu einem [537] himmelblauen lockeren Pulver, aus feinen Krystallschuppen bestehend, welches man auf dem Filter mit absolutem Weingeist wäscht (der sich durch Auflösung einer Spur Salz blau färbt), dann im Vacuum, welches Chlorcalcium oder Vitriolöl hält, trocknet. Dasselbe zerfließt an warmer feuchter Luft zu einem Syrup; überlässt man diesen in der Kälte in trockner Luft sich selbst, so liefert er allmählig gerade rhombische Säulen, an den scharfen Ecken abgestumpft, von der Farbe des Kupfervitriols. Sehr wenig überschüssige Schwefelsäure begünstigt die Krystallisation.

Trocken.			Krystallisirt.			BERZELIUS.
VO ³	84,6	51,4	VO ²	84,6	42,17	41,36
2SO ³	80	48,6	2SO ³	80	39,88	40,52
			4HO	36	17,95	18,12
VO ² ,2SO ³	164,6	100,0	+ 4 Aq	200,6	100,00	100,00

Das durch den Weingeist erhaltene pulverige Salz hat die Zusammensetzung des krystallisirten.

Das Salz, in einer Retorte geglüht, liefert Wasser, dann schweflige Säure, dann wasserfreie Schwefelsäure und lässt reine, geschmolzene Vanadsäure. — Mit Wasser von 10² geschüttelt, bleibt es darin schwe-

ben, und löst sich erst in längerer Zeit, so dass nach 12 Stunden nur der gröfsere Theil gelöst ist; es löst sich rasch in Wasser von 60° und noch rascher in kochendem; an warmer feuchter Luft zerfließt es schneller, als es sich in Wasser von 10° löst. Die Lösung ist blau. Absoluter Weingeist löst das Salz unbedeutend, Weingeist von 0,833 spec. Gew. reichlich.

D. Schwefelsaure Vanadsäure. — a. *Basisch.* — Man kocht die verdünnte wässrige Lösung von c bis zur Trübung und sammelt den Niederschlag auf dem Filter.

b. *Zweifach.* — $\text{VO}^3, 2\text{SO}^3$. — Man dampft die Lösung des zweifach-schwefelsauren Vanadoxyds in Salpetersäure zur Trockne ab. Rothe zerfließliche Salzmasse, fast ohne Färbung in Wasser löslich.

c. *Dreifach.* — $\text{VO}^3, 3\text{SO}^3$. — Man löst Vanadsäure in einem erhitzten Gemisch von Vitriolöl mit halb soviel Wasser, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur über der Weingeistlampe, und entfernt diese, sobald sich keine Nebel von Schwefelsäure mehr entwickeln. — Kleine, rothbraune Krystallschuppen, an der Luft sehr schnell zu einem braunrothen Syrup zerfließend, der sich mit Wasser oder Weingeist ohne Trübung mischen lässt, dessen wässriges Gemisch jedoch beim Aufkochen das Salz a fallen lässt, während Salz d gelöst bleibt.

d. *Uebersauer.* — Die so eben erwähnte, von Salz a abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen einen rothen Syrup.

e. *Boraxsaures Zweifach-Schwefelvanad.* — Leitet man durch wässriges 4fach-boraxsaures Vanadoxyd Hydrothiongas [538], so entsteht eine klare, dunkelgelbbraune Lösung des Zweifach-Schwefelvanads in Boraxsäure, aus welcher wenig Schwefelsäure das Schwefelvanad unter Entfärbung der Flüssigkeit fällt. Sie färbt sich an der Luft immer heller ins Grüne, und lässt beim Abdampfen ein dunkelgrünes Gemenge von grünem Vanadoxyd, Schwefel und krystallisirter Boraxsäure.

Vanad und Iod.

Gewässertes Zweifach-Iodvanad, oder Zweifach-Hydriod-Vanadoxyd. — Das glühende Vanad ist ohne Einwirkung auf Ioddampf. — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in wässrigem Hydriod färbt sich an der Luft bald grün und lässt beim freiwilligen Verdunsten eine braune-halbflüssige Masse, in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löslich, mit Vitriolöl Ioddampf entwickelnd.

Vanad und Brom.

Gewässertes Zweifach-Bromvanad oder Zweifach-Hydrobrom-Vanadoxyd. — Die blaue Auflösung des geglühten Vanadoxyds in wässrigem Hydrobrom wird beim freiwilligen Verdunsten grün. Sie trocknet im Vacuum zu einem blauen Gummi ein, welches bei gelindem Erhitzen violettbraun wird, sich aber noch fast völlig in Wasser löst. Weingeist fällt aus der syrupdicken wässrigen Lösung die Verbindung als eine Gallerte, welche beim Verdunsten des Weingeistes sich wieder löst.

Vanad und Chlor.

A. Wässriges Zweifach-Chlorvanad oder *zweifach-salzsäures Vanadoxyd*. — **a. Blaue Modification.** — Vanadsäure, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, löst sich als Vanadoxyd unter Chlorentwicklung; um den ungelösten Theil der Vanadsäure in Vanadoxyd zu verwandeln und zu lösen, digerirt man die Flüssigkeit mit Vanad, oder Vanadsuboxyd oder Zucker oder Weingeist, oder lässt Hydrothion einwirken. Die blaue Lösung lässt beim Verdunsten einen blauen Syrup, der nichts Krystallisches zeigt, und nach dem völligen Eintrocknen in der Wärme unter Salzsäureverlust einen braunen Ueberzug, der größtentheils unlösliches *basisches Salz* ist. Die concentrirte Lösung des einfach-sauren Salzes wird nicht durch Weingeist gefällt.

b. Braune Modification. — Man löst das durch Glühen des vanad-sauren Ammoniaks im verschlossenen Tiegel erhaltene Vanadoxyd in erwärmter concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung. Auch hierbei entwickelt sich etwas Chlor, weil dem Vanadoxyd Vanadsäure beigemengt ist. — Die dunkelbraune Lösung [539] trocknet beim freiwilligen Verdunsten nicht ein, sondern lässt eine schwarze, nicht zähe Flüssigkeit, mit Wasser wieder zu einer durchsichtigen braunen Flüssigkeit mischbar, welche beim Abdampfen in der Wärme allmählig blau wird, so wie auch ein wenig Schwefelsäure die hinreichend concentrirte braune Modification ohne alle Gasentwicklung oder Fällung sogleich in die blaue überführt.

B. Dreifach-Chlorvanad. — *Vanad-Superchlorid.* — Das rothglühende Vanad verbrennt in Chlorgas und bildet einen grüngelben Dampf, der sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet. **JOHNSTON.** — Man leitet Chlorgas durch ein glühendes Gemeng von Vanadsuboxyd und Kohle. Um die sich verdichtende dunkelgelbe Flüssigkeit vom überschüssigen Chlor zu befreien, leitet man durch den erkalteten Apparat durch Chlorcalcium getrocknete Luft, bis dieselbe nicht mehr den Geruch nach Chlor, sondern den nach Salzsäure zeigt. Da die Luft etwas Chlorvanad mit sich fortreißt, so leitet man sie durch verdünntes Ammoniak, um das Vanad nicht zu verlieren.

Hellgelbe Flüssigkeit, über 100° kochend.

BERZELIUS.

V	68,6	39,25	
3 Cl	106,2	60,75	57,64
VCl ³	174,8	100,00	

Das Chlorvanad lässt sich über Kalium kochen, ohne zersetzt zu werden; aber im Chlorvanaddampf verbrennt das stärker erhitzte Kalium unter Abscheidung von Vanad zu Chlorkalium. — An der Luft verbreitet das Chlorvanad einen gelbrothen Nebel, indem es durch das Wasser derselben in Salzsäure und niederfallende, zart vertheilte Vanadsäure zersetzt wird, und es zerfließt schnell zu einer dicken rothen Flüssigkeit, die mit Vanadsäure bedeckt ist. Es trübt sich mit wenig Wasser durch Abscheidung eines Theils der erzeugten Vanadsäure, die wenig Salzsäure hält, und bildet mit mehr Wasser eine klare, blassgelbe Flüssigkeit vom Geschmack des salzsauren Eisenoxys, die sich in einigen Tagen, schneller beim Erwärmen, unter Entwicklung von Chlor

und Bildung von salzsaurem Vanadoxyd erst grün, dann blau färbt, und auf Gold auflösend wirkt. Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen der Vanadsäure in kalter concentrirter Salzsäure. — Das Chlorvanad gibt mit absolutem Weingeist ein klares rothes Gemisch, welches sich jedoch noch schneller, als die wässrige Lösung, unter Bildung von Salznaphta erst grünt, dann bläut. — Das Dreifach - Chlorvanad löst, wenn das Wasser abgehalten wird, weder Vanad, noch andere schwere Metalle; in Dampfgestalt durch ein glühendes Gemenge von Suboxyd und Kohle geleitet, bleibt es unverändert.

[540]

Vanad und Fluor.

A. *Zweifach-Fluorvanad* und *zweifach-flusssaures Vanadoxyd*.

— Die blaue Lösung des Vanadoxyds in wässriger Flusssäure lässt beim Abdampfen einen braunen, völlig in Wasser löslichen Rückstand; beim freiwilligen Verdunsten lässt sie einen grünlichen Syrup, in welchem sich grüne Krystalle bilden. Diese lösen sich in absolutem Weingeist mit grünlicher Farbe, die durch Hydrothion in Blau übergeführt wird. — Das Zweifach-Fluorvanad ist mit Fluorkalium und Fluornatrium verbindbar.

B. *Dreifach-Fluorvanad* und *dreifach-flusssäure Vanadsäure*.

— Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluornatrium und vanadsaurem Natron mit Vitriolöl geht blofs Flusssäure über; die Vanadsäure bleibt im sauren schwefelsauren Natron. — Gelind erwärmte Flusssäure löst die Vanadsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche, unter 40° verdunstet, eine farblose, völlig in Wasser lösliche Salzmasse lässt. Diese gibt bei starkem Erhitzen unter Säureverlust eine rothe, noch in Wasser ohne Färbung lösliche Masse; bei noch stärkerem Erhitzen entweicht alle Flusssäure und es bleibt reine Vanadsäure.

Vanad und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Vanadoxyd*. — Man löst das Metall, Suboxyd oder Oxydhydrat in Salpetersäure. Das in dieser blauen Auflösung enthaltene Oxyd nimmt selbst beim Kochen derselben aus der Salpetersäure nicht mehr Sauerstoff auf; aber beim freiwilligen Verdunsten wird sie grünlich, und trocknet endlich unter Zersetzung der Salpetersäure zu einer rothen Masse von Vanadsäure ein, die noch ein wenig Salpetersäure hält.

B. *Salpetersaure Vanadsäure*. — Verdünnte Salpetersäure löst wenig Vanadsäure auf; die gelbliche Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten einen rothen Rückstand, aus welchem Wasser noch etwas salpetersaure Vanadsäure auszieht.

C. *Vanadigsäures Ammoniak*. — Man fügt zu der gelinde erwärmten Lösung eines Vanadoxydsalzes überschüssiges Ammoniak, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder mit schwarzbrauner Farbe gelöst ist, und lässt die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefäße langsam erkalten. Das vanadigsäure Ammoniak scheidet sich unter Entfärbung der ammoniakalischen Flüssigkeit als braunes Krystallpulver ab. Dieses löst sich in Wasser mit brauner Farbe und wird daraus durch Ammoniak wieder als braunes Pulver gefällt. Lässt man die

wässrige Lösung im Vacuum neben Chlorcalcium verdunsten, so bleibt, unter Ammoniakverlust, ein brauner, nicht mehr in Wasser löslicher Rückstand.

[541] D. *Untervanadsaures Ammoniak*. — Verbindung des Ammoniaks mit vanadiger und Vanad-Säure zugleich. — Setzt man die Lösung des Vanadoxydhydrats in wässrigem kohlensauren Ammoniak in einem hohen engen Cylinder der Luft aus, so bilden sich auf dem Boden schwarzgrüne strahlige Krystalle. — Aetzendes und kohlensaures Ammoniak gibt mit der grünen wässrigen Lösung des grünen Oxyds ein grünes Gemisch.

E. *Vanadsaures Ammoniak*. — a. *Einfach*. — α. *Weisse Modification*. — 1. Man bereitet durch Digestion von Vanadsäure mit Ammoniak im verschlossenen Gefäße eine rothgelbe Lösung des zweifach-vanadsauren Ammoniaks, übersättigt sie mit Ammoniak, erwärmt das gelbe Gemisch, bis es sich entfärbt hat, und lässt es dann freiwillig verdunsten, oder fällt das Salz daraus durch Weingeist. — 2. Man stellt in eine Lösung des einfach-vanadsauren Kali's oder Natrons ein zur Sättigung der Flüssigkeit mehr als hinreichendes Stück Salmiak. Das vanadsaure Ammoniak fällt fast vollständig nieder, weil es in Wasser, welches mit Salmiak gesättigt ist, fast unlöslich ist. Das noch Gelöste lässt sich durch Weingeist fällen, oder, als Schwefelvanad, durch Versetzen erst mit Zweifach-Hydrothion-Alkali, dann mit einer Säure. — Man wäscht das gefällte weisse Krystallmehl erst mit gesättigter Salmiaklösung, dann mit 60procentigem Weingeist, löst es dann in kochendem Wasser, welches etwas Ammoniak hält, kühlt zum Krystallisiren ab, und trocknet das Salz zwischen 20 und 30°.

Farblose, durchscheinende, krystallisch-körnige Rinde.

Krystallsirt, bei 60° getrocknet.	BRAZELIUS.	
NH ³	17	14,33
VO ³	92,6	78,08
HO	9	7,59

NH³O, VO³ 118,6 100,00

Das Salz färbt sich bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von etwas Ammoniak citrongelb, dann bei stärkerem braun, und lässt, bis zum Glühen erhitzt, unter Entwicklung von Ammoniak, Stickgas und Wasser, vanadsaures Vanadoxyd. Beim raschen Glühen im bedeckten Tiegel lässt es ein Gemenge von Vanadsuboxyd, Vanadoxyd und vanadsaurem Vanadoxyd. Der Rückstand färbt daher das Wasser grün; kochendes Ammoniak zieht aus ihm die Vanadsäure, hierauf Schwefelsäure das Oxyd, und das Suboxyd bleibt. Hierbei wirkt das entwickelte Ammoniakgas auf den Theil der Vanadsäure, welcher zuerst sein Ammoniak verliert und zuerst erhitzt ist, desoxydierend; für die Reduction der zuletzt bloßgelegten und erhitzten Vanadsäure fehlt es an Ammoniak. — Das Salz löst sich sehr langsam und sparsam in kaltem Wasser, ohne Farbe; schnell in kochendem mit gelber. Diese gelbe Färbung scheint nicht von Ammoniakverlust herzurühren, denn sie erfolgt auch, wenn man das Salz mit kaltem Wasser in eine verschlossene Flasche bringt, und diese in kochendes Wasser taucht. Die gelbe Lösung wird durch Salmiak oder Weingeist gelb gefällt, entfärbt sich jedoch bei Zusatz von Ammoniak, und wird dann durch Salmiak weiß gefällt. — Die wässrige Lösung gibt mit Galläpfelauguss eine schwarze Flüssigkeit, die als fast unauslöschliche Tinte dienen kann.

[542] β. *Gelbe Modification*. — Man verfährt wie bei Darstellung (1) der weissen Modification, nur unterlässt man das Erhitzen der gelben Flüssigkeit bis zur Entfärbung, und lässt sie freiwillig verdunsten.

Man erhält undeutliche citrongelbe Krystalle, mit derselben Farbe in kaltem Wasser löslich und daraus wieder durch Weingeist fällbar.

b. *Zweifach*. — 1. Man sättigt wässriges Ammoniak in einer verschlossenen erwärmten Flasche mit Vanadsäure, und lässt die Lösung verdunsten. — 2. Besser: Man fügt zu einer fast kochenden Lösung des einfach-sauren Salzes unter öfterem Umrühren nach und nach kleine Mengen von concentrirter Essigsäure, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und lässt die morgenrothe Flüssigkeit zum Krystallisiren erkalten. — Grofse morgenrothe, durchsichtige Krystalle, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist als citrongelbes Pulver fällbar.

c. *Uebersaures*. — Die mit Salzsäure gemischte Lösung des zweifach-vanadsauren Ammoniaks, zuerst bei 30° bis 40° verdunstet, dann, wenn sie sich entfärbt hat, bei gewöhnlicher Temperatur, setzt höchst kleine, würfelige, braune Körner ab, ein Gemenge von übersaurem vanadsauren Ammoniak und basisch salzsaurem Vanadoxyd.

F. *Kohlensaures Vanadoxyd-Ammoniak*. — Die blaue Auflösung des Vanadoxyds in überschüssigem zweifach-kohlensauren Ammoniak.

G. *Zweifach-Schwefelvanad-Hydrothion-Ammoniak*. — Im trocknen Zustande schwarz, im gelösten schön purpurroth.

H. *Dreifach-Schwefelvanad-Hydrothion-Ammoniak*. — Die Auflösung der Vanadsäure in Zweifach-Hydrothionammoniak, schnell abgedampft, setzt ein weifsgraues Gemenge von Schwefel und von Dreifach-Schwefelvanadammonium mit Ueberschuss des Schwefelvanads ab. Dieser Niederschlag liefert bei der Destillation Wasser, Schwefel und Hydrothionammoniak.

I. *Basisches Hydrobrom-Vanadoxyd-Ammoniak*. — Wird aus dem Hydrobrom-Vanadoxyd durch Ammoniak mit grüngrauer Farbe gefällt.

K. *Basisch salzsaures Vanadoxyd-Ammoniak*. — Ammoniak gibt mit salzsaurem Vanadoxyd einen grüngrauen, nicht in Wasser löslichen Niederschlag.

L. *Dreifach-Chlorvanad-Ammoniak*. — Das Dreifach-Chlorvanad verschluckt das Ammoniakgas rasch, unter starker Erhitzung, und verwandelt sich in eine weisse, nicht krystallische Masse, die sich durch die erzeugte Hitze zum Theil sublimirt. Sie zersetzt sich noch unter der Glühhitze [543] in einem Strom von Ammoniakgas in Stickgas, Wasser und Vanad (II, 517, 3).

Vanad und Kalium.

A. *Vanadigsaures Kali*. — Man versetzt die helffe Lösung des schwefel- oder salz-sauren Vanadoxyds mit Kali in geringem Ueberschuss, und lässt das Gemisch in geschlossenem Gefäfs erkalten, wobei seine braune Farbe unter Absatz glänzender bräunlicher Krystallschuppen ins Blassgelbe übergeht. Man wäscht die Schuppen, wenn man schwefelsaures Vanadoxyd angewandt hatte, zuerst mit etwas Kalilauge, dann mit Weingeist, presst sie aus, und trocknet sie im Vacuum. — Braune, perlgänzende, luftbeständige Masse. — Löst sich sehr reichlich in Wasser zu einer braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit. Diese, der

Luft dargeboten, entfärbt sich durch Bildung von vanadsaurem Kali. Ueberschüssiges Kali fällt aus der braunen Lösung das vanadigsaure Kali als braunes Pulver, welches sich beim Erwärmen wieder löst, aber beim Erkalten größtentheils wieder anschießt, so dass die Flüssigkeit nur blassgelb bleibt.

B. *Untervanadsaures Kali*. — s. die Verhältnisse des grünen Oxyds gegen Kali (II, 520, d).

C. *Vanadsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Die farblose Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten zuerst einen Syrup, dann eine milchweisse, erdige Masse. Hält diese etwa überschüssiges Kali, so lässt sich dieses durch kaltes Wasser ausziehen, weil sich das Salz schwierig in kaltem Wasser, besonders wenn es Kali hält, löst. — Das Salz schmilzt leicht zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen Masse gesteht. — Es löst sich langsam in kaltem, schneller in kochendem Wasser. Eine gelbe Modification dieses Salzes lässt sich nicht darstellen.

b. *Zweifach*. — 1. Man schmelzt Salz a mit Vanadsäure in richtigem Verhältnisse zusammen. — 2. Man kocht Salz a mit Vanadsäure und Wasser. — Bei 1 und 2 bleibt dem zweifach-sauren Salze einfach-saures beigemischt. — 3. Am besten: Man fügt zu der fast kochenden Lösung des Salzes a in Wasser allmählig unter öfterem Umrühren kleine Mengen von concentrirter Essigsäure, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, filtrirt, wofern sich etwa Kieselerde ausgeschieden hat, fällt die morgenrothe Flüssigkeit, die, falls sie zu verdünnt sein sollte, zuvor zu concentriren ist, durch Weingeist, wäscht den Niederschlag mit Weingeist, löst ihn in kochendem Wasser, und lässt die Lösung zum Krystallisiren erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden durch Erhitzen entwässert.

Das trockne Salz ist ziegelroth; es schmilzt ziemlich leicht und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse. — [544] Das krystallisirte Salz erscheint theils in pomeranzengelben, zu einer Rinde vereinigten Blättern, theils in fast metallglänzenden citrongelben Schuppen. — Das krystallisirte Salz löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser, und zwar in grösseren Mengen desselben ohne Veränderung; aber wenig heisses Wasser zieht daraus ein Gemisch von einfach- und zweifach-saurem Salz, während übersaures Salz ungelöst bleibt. War das Salz zuvor entwässert oder geschmolzen, so scheidet es bei der Behandlung fast immer übersaures Salz ab. Die helfse Lösung lässt beim Erkalten das meiste zweifach-saure Salz anschiefsen, während das einfach-saure Salz gelöst bleibt. — Mischt man die concentrirte Lösung des zweifach-sauren Salzes helfs mit Kali, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit einfach-saures; nimmt man dagegen die Mischung in der Kälte vor, so trübt sich die Flüssigkeit bei einer gewissen Menge von Kali, setzt Schuppen des zweifach-sauren Salzes ab, von welchem sich der Rest durch Weingeist als ein gelbes Pulver fällen lässt. Dieses färbt sich jedoch durch die Wirkung des Weingeistes grün, und löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, die beim Abdampfen der Lösung wieder in die gelbe des zweifach-vanadsauren Kali's übergeht.

Trocken.			Krystallisirt.			BERZELIUS.
KO	47,2	20,31	KO	47,2	18,20	} 89,58
2VO ³	185,2	79,69	2VO ³	185,2	71,39	
			3HO	27	10,41	
KO,2VO ³	232,4	100,00	+ 3Aq	259,4	100,00	100,00

c. *Uebersaures*. — Bleibt bei der Lösung von b in wenig heissem Wasser zurück.

D. *Kohlensaures Vanadoxyd-Kali*. — Wie bei Ammoniak.

E. *Zweifach-Schwefelvanadkalium*. — Die schwarze Verbindung löst sich in Wasser mit lebhaft purpurrother Farbe.

F. *Dreifach-Schwefelvanadkalium*. — Wird aus seiner wässrigen rothbraunen Lösung durch Weingeist mit scharlachrother Farbe gefällt, die beim Waschen mit Weingeist in Braun übergeht. Bei der Verdunstung der wässrigen Lösung im Vacuum bleibt eine schwarzbraune erdige Masse, in Wasser wieder völlig löslich.

G. *Schwefelsaures Vanadoxyd-Kali*. — Man mischt in wässriger Form schwefelsaures Kali mit etwas überschüssigem schwefelsauren Vanadoxyd, dampft zur Syrupdicke ab und fällt durch Weingeist. Hellblauer Niederschlag, leicht in Wasser löslich. — Oder man löst 1 At. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ mit 1 At. $\text{VO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ in Wasser. Die Lösung trocknet zu einem blassblauen undurchsichtigen Gummi ein, welches lange weich bleibt, dann hart wird und muschligen Bruch zeigt.

H. *Schwefelsaures Vanadsäure-Kali*. — Wässriges einfachvanadsaures Kali, nach dem Zusatz von etwas [545] Schwefelsäure freiwillig verdunstend, wird erst roth, dann farblos, und setzt zuletzt sehr feine, zu Körnern vereinigte Nadeln ab, sehr schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

I. *Zweifach-Fluorvanadkalium*. — Blau, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Vanad und Natrium.

A. *Vanadsaures Natron*. — a. *Einfach*. — Wie das Kalisalz.

b. *Zweifach*. — Grofse durchsichtige morgenrothe Krystalle, sich an der Luft durch Verwitterung gelb färbend, leichter, als das Kalisalz, in Wasser löslich, und daraus durch Weingeist völlig fällbar. Vanadsäure, mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr geschmolzen, zieht sich in die Kohle.

B. Die Vanadsäure löst sich im Borax in der äufsern Löthrohrflamme mit gelber Farbe, die in der innern grün wird, oder, bei grofser Sättigung, in der Hitze bräunlich und erst beim Erkalten grün. Die grüne Farbe geht in der äufsern wieder in die gelbe über, oder verschwindet bei wenig Vanad gänzlich. (Unterschied von Chrom.)

C. *Phosphorsaures Vanadsäure-Natron*. — Die wässrige Lösung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Vanadoxyd, mit Salpetersäure bei gelinder Wärme verdunstet, entfärbt sich, und setzt grofse citrongelbe Körner und Warzen ab, aus feinen Krystallnadeln bestehend, durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge zu befreien. Löst sich sehr langsam in Wasser mit gelber Farbe, und die Lösung gibt beim Abdampfen keine Krystalle mehr, sondern trocknet zu einem gelben, in Wasser wieder löslichen Firniss ein.

Die Vanadsäure verhält sich vor dem Löthrohr gegen Phosphorsalz wie gegen Borax.

D. *Zweifach-Fluorvanadnatrium*. — Blau, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Vanad und Lithium.

Vanadsaures Lithon. — a. *Einfach.* — Schiefst aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in farblosen feinen, concentrisch zu Kugeln vereinigten Nadeln an; leicht in Wasser löslich.

b. *Zweifach.* — Schiefst aus der gelben syrupdicken Lösung in grossen, morgenrothen Krystallen an, an trockner Luft verwitternd, aus der wässrigen Lösung durch Weingeist sehr unvollständig fällbar, weil es sich zwar nicht in absolutem, aber in wässrigem Weingeist löst.

[546]

Vanad und Baryum.

A. *Vanadsaurer Baryt.* — a. *Basisch.* — Die wässrige Lösung von b gibt bei Zusatz von Barytwasser nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der dann weifs wird.

b. *Einfach.* — Die Lösung des farblosen einfach-vanadsauren Ammoniaks in Wasser, mit salzsaurem Baryt gemischt, färbt sich bald gelb und gibt einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher sich in der Kälte erst nach mehreren Stunden weifser färbt, aber beim Erhitzen des Gemisches sogleich weifs und dichter wird. Der weifse und der gelbe Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung. Er verliert beim Glühen sein Krystallwasser, und erscheint dann in der Hitze gelb, in der Kälte weifs. In völliger Glühhitze schmilzt er zu einer gelbbraunen Masse, dem Kolophonium ähnlich. Das ungeglühte Salz löst sich ein wenig in Wasser, das weifse ohne, das gelbe mit gelber Farbe; die Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine weifse Krystallkörner ab. In Vitriolöl löst sich das Salz mit rother Farbe.

	Wasserfrei.		Bei 60° getrocknet.			BERZELIUS.	
BaO	76,6	45,27	BaO	76,6	42,98	42,25	bis 43,24
VO ³	92,6	54,73	VO ³	92,6	51,97	50,90	„ 51,31
			HO	9	5,05	5,79	„ 5,56
BaO, VO ³	169,2	100,00	+ Aq	178,2	100,00	98,94	bis 100,11

c. *Zweifach.* — Das klare wässrige Gemisch von zweifach-vanadsaurem Kali mit salzsaurem Baryt setzt beim freiwilligen Verdunsten kurze pomeranzengelbe Säulen ab, oder, mit so viel Weingeist gemischt, dass es eben anfängt sich zu trüben, glänzende, citrongelbe Schuppen. Schwer in Wasser löslich.

B. *Dreifach-Schwefelvanadbaryum.* — Lässt sich krystallisch erhalten, ist ein wenig in Wasser löslich, und lässt sich daher nur aus concentrirten Flüssigkeiten fällen.

Vanad und Strontium.

A. *Vanadsaurer Strontian.* — a. *Basisch.* — Wie bei Baryt.

b. *Einfach.* — Wie bei Baryt, jedoch etwas löslicher, daher der salzsaure Strontian durch einfach-vanadsaures Ammoniak erst nach einiger Zeit in weissen Krystallkörnern gefällt wird. Ein gelbgefärbtes Salz kommt hier nicht vor.

c. *Zweifach.* — Glänzende pomeranzengelbe Krystalle, löslicher, als das entsprechende Barytsalz.

B. *Dreifach-Schwefelvanadstrontium.* — Wie Baryum.

Vanad und Calcium.

A. *Vanadsaurer Kalk*. — a. *Basisch*. — Wie bei Baryt, doch fällt er langsamer nieder.

[547] b. *Einfach*. — Noch löslicher, als das Strontiansalz; schießt beim langsamen Verdunsten eines wässrigen Gemisches von einfach-vanadsaurem Ammoniak und salzsaurem Kalk als eine weisse oder gelbliche Rinde an. Wird aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist unvollständig gefällt.

c. *Zweifach*. — Grofse, morgenrothe, nicht verwitternde, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

B. *Dreifach-Schwefelvanadcalcium*. — Wie Baryum.

Vanad und Magnium.

Vanadsaure Bittererde. — a. — *Einfach*. — Man kocht Magnesia alba mit Vanadsäure und Wasser. Das farblose Filtrat, an der Luft verdunstend, lässt einen Syrup, der allmählig zu einer concentrisch-strahligen Masse erstarrt. Sehr leicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach*. — Die wässrige Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe Blätter, bei Zusatz von Weingeist, der nicht Alles fällt, ein gelbes Pulver. Schwer in Wasser löslich.

Vanad und Yttrium.

Vanadsaure Yttererde. — Das durch Mischen eines Yttererdesalzes mit einfach-vanadsaurem Alkali gebildete einfach-saure Salz fällt als gelbes Pulver nieder; das bei Anwendung von zweifach-vanadsaurem Alkali entstehende zweifach-saure Salz bleibt gelöst.

Vanad und Glycium.

Vanadsaure Süfserde. — Die einfach- und die zweifach-saure ist ein gelbes Pulver, wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslich.

Vanad und Aluminium.

Vanadsaure Alaunerde. — Wie bei Süfserde, nur weniger in Wasser löslich.

Vanad und Thorium.

Vanadsaure Thorerde. — a. *Einfach*. — Durch doppelte Affinität zu fällen; gelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach*. — Löslich.

Vanad und Zirkonium.

Vanadsaure Zirkonerde. — Zirkonerdesalze färben sich mit einfach- und zweifach-vanadsaurem Alkali ohne alle Fällung gelb.

Vanad und Silicium.

A. *Kieselsaures Vanadoxyd*. — Wird als hellgraues [548] Pulver gefällt, welches sich an der Luft erst braun, dann grün färbt, und dann nicht mehr in Wasser löslich ist.

B. Phosphorsaure Vanadsäure mit phosphorsaurer Kieselsäure. — Wird bei der Bereitung der Vanadsäure aus der Taberger Schlacke (II, 521) gewonnen. Lässt sich auch erhalten, wenn man phosphorsaures, kieselbares und vanadsaures Natron in Salpetersäure löst, so weit abdampft, dass eine citrongelbe Grütze-förmige Masse entsteht, diese mit Wasser anrührt, die sich zeigenden perlglänzenden Schuppen auf dem Filter sammelt, 2- bis 3-mal mit eiskaltem Wasser wäscht und zwischen Fließpapier auspresst. Die Verbindung verliert beim Erhitzen Wasser und wird strohgelb. Sie grünt sich leicht durch desoxydierende Stoffe. Sie wird durch wässriges kohlenbares Ammoniak unter Abscheidung der Kieselerde zersetzt, die jedoch noch etwas Vanadsäure hält. Sie löst sich ziemlich leicht, mit gelber Farbe, in Wasser und schieft daraus bei freiwilligem Verdunsten wieder in Schuppen an.

Krystallisirt,	BERZELIUS.		
3 SiO ²	93	19,58	19,5
2 VO ³	185,2	39,01	39,0
2 PO ⁵	142,8	30,06	30,0
6 HO	54	11,35	11,5
3SiO ² .PO ⁵ +2VO ³ .PO ⁵ +6Aq	475	100,00	100,0

Kieselerde haltende Vanadsäure löst sich auch in Schwefelsäure oder Salzsäure vollständig auf, ohne Abscheidung der Kieselerde.

C. Flusssaures Kieselerde-Vanadoxyd. — *Kiesel-Vanadinfluorid.* — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in Kieselflussssäure lässt bei raschem Verdampfen eine blaue Masse, die bei gelinder Hitze zu einer hellblauen porösen Masse aufschwillt; bei freiwilligem Verdunsten färbt sich die Lösung grün und lässt einen mit Krystallen gemengten Syrup.

D. Flusssaure Kieselerde-Vanadsäure. — *Kiesel-Vanadinsuperfluorid.* — Kieselflussssäure löst die Vanadsäure mit rother Farbe. Diese lässt nach dem Verdampfen eine pomeranzengelbe, nicht krystallische Masse, welche sich nur theilweise mit blassgelber Farbe in Wasser löst. Das ungelöst Bleibende ist eine voluminöse dunkelgrüne Masse, welche sich in Vitriolöl unter Entwicklung von Fluporsilicium mit rother Farbe löst.

Vanad und Scheel.

A. Scheelsaures Vanadoxyd. — Concentrirte Lösungen eines scheelsauren Alkali's und eines Vanadoxydsalzes geben einen braungelben Niederschlag, etwas in Wasser löslich; längere Zeit unter Wasser befindlich, löst er sich im Verhältniss, als das Vanadoxyd in Vanadsäure übergeht, völlig mit gelber Farbe.

[549] **B. Schwefel-Molybdän-Vanad.** — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit Dreifachschwefelmolybdän-Hydrothionammoniak einen graubraunen Niederschlag, in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löslich, die sich an der Luft allmähig trübt und einen, vorzüglich aus Schwefel bestehenden Bodensatz gibt.

Vanad und Molybdän.

Molybdänsaures Vanadoxyd. — Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit molybdänsaurem Ammoniak ein dunkel purpurrothes klares Ge-

misch, welches an der Luft, ohne Fällung, erst blau, dann gelb wird. — Molybdänoxydsalze geben mit vanadsaurem Ammoniak eine gelbe Flüssigkeit.

Fernere Verbindungen des Vanads.

Mit manchen schweren Metallen, wie Platin. Vanadsaure schwere Metalloxyde geben vor dem Lüthrohr auf der Kohle mit Leichtigkeit Vanadmetalle, welche spröde sind.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

C H R O M.

- VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 25, 21 u. 194; auch *Crell Ann.* 1798, 1, 183; — 1798, 1, 276. — Ferner: *Ann. Chim.* 70, 70.
- RICHTER. *Ueber die N. Gegenstände der Chemie* 10, 30 u. 11, 37. — *A. Gehl.* 5, 351.
- GODON DE ST. MENIN. *Ann. Chim.* 53, 222.
- MUSSIN-POUSCHKIN. *Crell Ann.* 1798, 1, 355 u. 2, 444.
- JOHN. Chromsaure Salze. *Schw.* 3, 378.
- BERZELIUS. *Schw.* 22, 53. — Ferner *Ann. Chim. Phys.* 17, 7. — Ferner: *Lehrbuch* 1826, 2, 55 u. 989 — Ferner: *Pogg.* 1, 34.
- BRANDENBURG. Chromsäure und Chromoxyd. *Schw.* 13, 274. — *Scher. Nord. Bl.* 1, 190. — *Scher. Nord. Ann.* 1, 297; 2, 126 u. 325; 3, 61 u. 325; 4, 187.
- DÖBEREINER. Chromsäure. *Schw.* 22, 476. — *N. Tr.* 2, 2, 426.
- MEISSNER. *Gilb.* 60, 366.
- LESSAIGNE. *Ann. Chim. Phys.* 14, 299; auch *N. Tr.* 5, 2, 250.
- BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 17, 56.
- GROUVILLE. *Ann. Chim. Phys.* 17, 349.
- THOMSON. Chromsaures Kall. *Ann. Phil.* 16, 321.
- F. THASSAERT. Chromsaures Kall. *Ann. Chim. Phys.* 22, 51; auch *Schw.* 43, 429; auch *N. Tr.* 4, 1, 199.
- MOSER. *Chemische Abhandlung über das Chrom.* Wien 1824.
- OTTO UNVERDORFEN. Fluorchrom und Chromsäure. *N. Tr.* 9, 1, 26.
- HAYES. *Sill. amer. J.* 14, 136; 20, 409.
- [550] MAUS. Chromoxyd. *Pogg.* 9, 127. — Chromsäure. *Pogg.* 11, 83.
- H. ROSE. Chlorchrom und Fluorchrom. *Pogg.* 27, 565. — Chlorchrom *Pogg.* 45, 183.
- PELIGOT. *N. Ann. Chim. Phys.* 12, 528.
- MOBERG. *J. pr. Chem.* 44, 332.
- TRAUBE. *N. Ann. Chim. Phys.* 66, 87 u. 165.

Chromium, Chrome.

Geschichte. Von VAUQUELIN 1797 entdeckt.

Vorkommen. Nicht sehr häufig. Als Chromoxyd (Chromocher); als Chromoxyd-Eisenoxydul (Chromelsenstein); als chromsaures Bleioxyd (rother Bleispath); außerdem in geringer Menge in manchen Meteorsteinen, und als theils grün- theils rothfärbendes Princip im Smaragd, Diallag, Strahlstein, Grünstein, Olivin, Fuchsit, Pyrosklerit, Serpentin, Pyrop und Spinell.

Darstellung. Man setzt Chromoxyd (etwa mit $\frac{1}{8}$ Kienrufs gemengt) in einem Kohlentiegel der heftigsten, durch den Blasebalg her-

vorzubringenden, Hitze aus. RICHTER reducirt das mit $\frac{1}{3}$ Zuckerkohle gemengte Oxyd in einer verklebten Probirtute; BERTHIER behandelte es für sich 3 Stunden lang in einem Kohlentiegel in einem durch Koken unterhaltenen Gebläsefeuer; VAUQUELIN behandelte Chromsäure für sich, oder mit Oel und wenig Kohle gemengtes Aenderthalb-Chlorchrom (womit es am besten gelang) im Kohlentiegel; MOSER setzte ein breiartiges Gemenge von 100 Chromoxyd, 22,5 Zuckerkohle und etwas Leinöl in einer Porcellanprobirtute der Hitze des Wiener Porcellanofens aus. — Es hält sehr schwer, ein dicht vereinigt Korn zu erhalten.

Eigenschaften. Zwischen zinnweiß und stahlgrau, RICHTER; weißgrau, VAUQUELIN; sehr spröde, bei geringen Hammerschlägen zerspringend; von feinkörnigem Bruche, RICHTER; von verworren faserigem Gefüge, VAUQUELIN; nach RICHTER von 5,9 spec. Gewicht. — Schmilzt schwieriger, als Mangan; nicht verflüchtigbar. Nicht magnetisch. — BERTHIER erhielt einen einigermaßen vereinigten, sehr harten, spröden, an einigen Stellen stahlgrauen, an andern schwarzen Klumpen; MOSER eine stahlgraue, leicht zersprengbare, aus 4seitigen Stängeln bestehende Masse; Ich erhielt ein sprödes, auf dem Bruche mattes, graues, aber an mehreren Stellen mit feinen, zinnweißen Krystallen besetztes, durchaus nicht magnetisches Metall.

[BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 49, 247) unterscheidet zwei allotropische Modificationen des Chroms. Die erste Cr α , erhalten durch Reduction des wasser- und sauerstofffreien Aenderthalb-Chlorchroms mittelst Kallums, ist ein graues Metallpulver, das sich zwischen 200° und 300° entzündet und mit großem Glanze zu Chromoxyd verbrennt; in Salzsäure unter starker Wasserstoffentwicklung löslich. Cr β dagegen, auf gewöhnliche Weise durch Reduction mit Kohle bei hoher Temperatur erhalten, oxydirt sich nicht durch Erhitzen, durch Kochen mit Königswasser, durch Glühen mit Kali oder Salpeter, oder durch Flusssäure. Die entsprechenden Modificationen lassen sich bei vielen Chromverbindungen auffinden. W.]

Verbindungen des Chroms.

Chrom und Sauerstoff.

[Chromoxydul. CrO.

Ist wahrscheinlich im Chromeisenstein und Pyrop enthalten.

Wird als Hydrat aus einer Lösung des Einfach-Chlorchroms durch Kali gefällt. — Für sich nicht bekannt.

Cr	28	77,78
O	8	22,22
CrO	36	100,00

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Chromoxydulhydrat. Bildung und Darstellung.* Setzt man Kallauge zu einer Lösung von Einfach-Chlorchrom, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von Chromoxydulhydrat. Er ist sehr wenig beständig, zersetzt das Wasser selbst bei gewöhnlicher Temperatur und verwandelt sich fast sogleich bei seiner Entstehung in Chromoxyduloxyd. Dieses verhindert man nach MOSER (*J. pr. Chem.* 43, 114, 64, 322) auf folgende Weise: Wenn man Einfach-Chlorchrom durch Reduction von Aenderthalb-Chlorchrom mittelst Kali dargestellt hat, wird die Röhre, in welcher die Reduction geschah, sobald die Einwirkung beendet ist, an einem Ende zugeschmolzen, mit ausgekochtem Wasser vollständig angefüllt und in das andere Ende eine feine Röhre befestigt, um das Wasserstoffgas fortzuführen, das durch die Einwirkung des Wassers auf das dem Einfach-Chlorchrom (nach MOSER) immer beigemengte Chrommetall entsteht. Die Röhre

wird darauf erkalten gelassen und in frisch ausgekochter Kalliauge umgestürzt; der entstandene gelbe Niederschlag von Chromoxydulhydrat setzt sich zu Boden und wird mittelst einer Hebevorrichtung gewaschen. Zuletzt wird das Wasser abgessogen und der Niederschlag im Sandbade in einem Wasserstoffstrom getrocknet.

Frisch gefällt gelb, nach dem Trocknen braun. Lässt sich in trockner Luft unverändert aufbewahren. Entwickelt beim Glühen Wasserstoff, der dabei ausgeschiedene Sauerstoff verwandelt das Oxydul in Oxyd. MOBERG.

	Berechnung.		MOBERG.
CrO	36	80	79,57
HO	9	20	20,43
CrO,HO	45	100	100,00

b. Mit Säuren. *Chromoxydulsalze*. Das Hydrat ist in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber in starken Säuren langsam auf. Man stellt die Salze am besten dar durch Vermischen einer Lösung des Einfach-Chlorchroms mit den entsprechenden Kali- oder Natronsalzen unter sorgfältigem Abschluss der Luft. Sie haben grüsten theils eine rothe Farbe, die sich zuweilen ins Blaue zieht und sind in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leichter löslich. MOBERG. Sie lösen, wie die Eisenoxydulsalze, große Mengen Stickoxydgas auf, indem eine dunkelbraune Lösung entsteht. PELIGOT. (Die übrigen Reactionen siehe bei: Einfach-Chlorchrom.)

B. Chromoxyd-Oxydul. Cr^3O^4 .

PELIGOT'S Deutoxyde oder Oxyde magnétique.

Nach PELIGOT entsteht dieses Oxyd in größerer oder geringerer Menge, wenn man das Oxydul mit Wasser in Berührung bringt, d. h. wenn es aus seinen Lösungen durch Alkalien gefällt wird. Denn, wenn man die Lösung des Einfach-Chlorchroms in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke bringt und Kali hinzutreten lässt, so sammelt sich oben Wasserstoffgas, sobald sich das braune Oxyd ausscheidet. Vollständige Zersetzung findet nur bei Siedhitze statt. — Nach dem Waschen und Trocknen im luftleeren Raume hat dieses Oxyd die Farbe des spanischen Tabaks. Es wird von Säuren nur schwach angegriffen; verliert beim Erhitzen Wasser und wird zu Chromoxyd, indem zugleich ein Erglühen und Wasserstoffentwicklung eintritt, da die höhere Oxydation auf Kosten des Hydratwassers stattfindet. Aus verschiedenen Analysen schließt PELIGOT, dass das Hydrat aus $\text{Cr}^3\text{O}^4 + \text{HO}$ besteht. W]

C. Chromoxyd. Cr^2O^3 .

Chromoxydul, grünes Chromoxyd, Chromgrün, Protoxyde de Chrome. — Findet sich in unreinem Zustande als *Chromocher*.

Bildung. 1. Das Chrom hält sich auch in feuchter Luft. RICHTER. Darin erhitzt, bedeckt es sich langsam mit Chromoxyd. VAUQUELIN. — 2. Das glühende Chrom zersetzt darübergeleiteten Wasserdampf unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von grünem Oxyd. REGNAULT. — 3. Es löst sich sehr leicht in einem heißen Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 20 Th. Wasser unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 357). Es

löst sich in wässriger Flusssäure, besonders [551] in der Wärme, unter Wasserstoffgasentwicklung. BERZELIUS. Es löst sich leicht, unter Wasserstoffgasentwicklung in erwärmtem Vitriolöl, und langsam in Salzsäure. GM. — 4. Es löst sich sehr langsam in erhitzter Salpetersäure, VAUQUELIN, oder Salpetersalzsäure, RICHTER. — 5. Beim Glühen der Chromsäure und bei ihrer Behandlung mit desoxydierenden Stoffen entsteht Chromoxyd.

Darstellung. I. Aus Chromeisenstein (Chromoxyd - Eisenoxydul, mit Bitter-, Alaun- und Kiesel-Erde gemengt). — 1. *Darstellung des chromsauren Kali's.* — VAUQUELIN glüht stark und anhaltend ein feines Gemenge von 2 Th. Chromeisenstein und 1 reinem Salpeter in einem irdenen oder eisernen Tiegel; kocht die geglühte Masse mit Wasser aus; behandelt das in Wasser Unauflösliche mit Salzsäure, welche Bitter-, Alaun- und Kiesel-Erde und Eisenoxyd aufnimmt, und noch unzersetzten Chromeisenstein übrig lässt, welcher wieder mit $\frac{1}{4}$ Salpeter geglüht, und dann mit Wasser ausgezogen wird. Diese Behandlung mit Salpeter, dann mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser, kann so lange fortgesetzt werden, bis aller Chromeisenstein zersetzt ist. — Die wässrigen Auszüge (a) der mit Salpeter geglühten Masse, welche chromsaures (salpetersaures, salpetrigsaures), kieselsaures und Alaunerde-Kali enthalten, werden vereinigt, um weiter behandelt zu werden. — THOMSDORFF (N. Tr. 18, 1, 225) nimmt gleiche Theile Chromeisenstein und Salpeter, wodurch eine vollständigere Zersetzung bewirkt wird. — NASSE (Schw. 43, 399) trägt ein Gemenge von 3 Chromeisenstein, 4 Salpeter und 2 Weinstein nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel, und erhitzt nach dem Verpuffen die Masse 2 Stunden lang bis zum heftigen Rothglühen; wäscht mit Wasser aus und behandelt das Unauflösliche, ohne es zuvor mit Salzsäure zu behandeln, noch 2 Mal auf dieselbe Weise. Die Zersetzung soll hierdurch vollständiger erfolgen, als durch bloßen Salpeter.

2. *Darstellung des Chromoxyds.* — a. VAUQUELIN neutralisirt die Flüssigkeit (a), um die im Kali gelöste Alaun- und Kiesel-Erde zu fällen, genau mit reiner Salpetersäure, bis zur anfangenden Verwandlung der citrongelben Farbe der Flüssigkeit in die rothgelbe, filtrirt, dampft bis zur Krystallisation ab, löst das krystallisirte chromsaure Kali in Wasser, filtrirt, und schlägt durch salpetersaures Quecksilberoxydul chromsaures Quecksilberoxydul nieder. Dieses wird nach dem Auswaschen und Trocknen in einer irdenen oder Glas-Retorte gut geglüht, wo Quecksilber und Sauerstoffgas übergehen, und Chromoxyd zurückbleibt. — MOSER neutralisirt die Flüssigkeit (a) nicht durch Salpetersäure, damit sich kein Salpeter beimische, und sucht das Salz bloß durch Krystallisation zu reinigen. — THOMSDORFF (N. Tr. 2, 1, 366) neutralisirt, statt durch Salpetersäure, durch Essigsäure, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und zieht das gebildete essigsaure Kali durch 80-procentigen Weingeist aus. — b. VAUQUELIN übersetzt die Flüssigkeit (a) mit Schwefelsäure, filtrirt, verwandelt die Chromsäure mittelst hindurchgeleiteten Hydrothlons in Chromoxyd, fällt dasselbe [552] nach der Filtration durch nicht überschüssiges Kali (besser Ammoniak), und glüht das gefällte Hydrat nach dem Auswaschen. — NASSE verwandelt das chromsaure Kali durch Kochen mit Kochsalz und Schwefelsäure in Chromoxydsalz, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser auf, und fällt das Chromoxydhydrat durch ein Alkali. — c. DUFLOS (Br. Arch. 23, 166) leitet durch die Flüssigkeit (a) schwefligsaures Gas bis zur völligen Fällung des Chromoxydhydrats. — Man kann aus der Flüssigkeit zu-

erst das reinere chromsaure Kali durch Abdampfen in Krystallen gewinnen, und dann noch die unreine Mutterlauge zur Bereitung des Chromoxydhydrats benutzen. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 18, 1, 225). — d. BERZELIUS fügt zu der kochenden Flüssigkeit (a) so lange eine kochende Lösung von Fünffachschwefelkalium, als noch Chromoxyd niederfällt. Hierbei wird der Schwefel durch die Hälfte des in der Chromsäure enthaltenen Sauerstoffs zu Schwefelsäure oxydirt, welche sich mit dem Kali vereinigt. — e. FRICK (*Pogg.* 13, 494) kocht die Flüssigkeit (a) im gusseisernen Kessel stark ein, lässt sie sich in Glasgefäßen setzen, kocht die durch Decanthiren oder Filtriren geklärte Flüssigkeit im Eisenkessel so lange mit Schwefel, bis sich kein grünes Oxyd mehr niederschlägt, wäscht das Gefällte auf dem Filter aus, löst es in warmer verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom Schwefel ab, fällt aus dem Filtrat das Chromoxyd durch kohlensaures Natron und befreit es durch Glühen von Wasser und Kohlensäure. — Wenn man den gewaschenen Rückstand, statt in Schwefelsäure in Salzsäure löst, und das Filtrat an der Luft abdampft und glüht, so erhält man ein Oxyd von besonders schöner grüner Farbe. LIEBIG. — f. LASSAIGNE fällt aus der Flüssigkeit (a) die Erden durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand im verschlossenen Tiegel mit gleichviel Schwefel, und wäscht die Masse mit Wasser aus, welches schwefelsaures Kali und Schwefelkalium löst, während Chromoxyd zurückbleibt. — Nach MOSER, welcher nur $\frac{1}{2}$ Schwefel anwendet, enthält das so erhaltene Oxyd etwas Schwefel, welcher durch wiederholtes Glühen an der Luft entfernt wird. — WITTSTEIN (*Repert.* 66, 65) erhitzt durch $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen von 19 Th. 2fach-chromsaurem Kali mit 4 Th. Schwefel und Auswaschen $9\frac{1}{3}$ Th. Chromoxyd. — g. BERTHIER glüht chromsaures Kali in einem Kohlentiegel, oder mit Kohlenpulver oder Kienrufs gemengt, löst das gebildete Chromoxyd-Kali in kaltem Wasser, erhitzt das Filtrat zum Kochen, sammelt das niederfallende Oxydhydrat auf dem Filter und glüht es nach dem Auswaschen. Die überstehende Flüssigkeit hält neben kohlensaurem Kali noch etwas chromsaures Kali, und kann nach dem Abdampfen zur Zersetzung neuer Mengen Chromsensteins verwendet werden. — h. WÖHLER (*Pogg.* 10, 46) glüht 2fach-chromsaures Kali, mit ungefähr gleichviel Salmiak und wenig kohlensaurem Natron gemengt, in einem bedeckten Tiegel, bis keine Salmiakdämpfe mehr aufsteigen, und befreit das Chromoxyd durch Wasser vom Chlor-Natrium und -Kalium. — i. BARIAN vermischt 4 Th. zweifach-chromsaures Kali mit 1 Th. Stärke, glüht das Gemenge im Tiegel, wäscht das gebildete kohlensaure Kali mit Wasser aus und glüht den Rückstand von neuem. Er gibt an, dass das so bereitete Chromoxyd so rein ist, dass es zum Porcellanmalen gebraucht werden kann (vorausgesetzt, dass das zweifach-chromsaure Salz rein war). — k. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 47, 339) gibt folgende Vorschrift (die sich auf Beobachtungen von UNKERDORFEN und WÖHLER stützt), um Chromoxyd in Gestalt ungerollter Theeblätter zu erhalten: Nach WARINGTONS Vorschrift dargestellte Chromsäure wird in zwei gleiche Theile getheilt, der eine wird mit Ammoniak neutralisirt, der andere hinzugesetzt und die Lösung über Vitriolöl verdunsten gelassen. Nach 8 oder 14 Tagen krystallisirt zweifach-chromsaures Ammoniak in großen kirschrothen Krystallen heraus, die bei gelinder Wärme auf Fließpapier getrocknet werden. Bringt man von diesen eine geringe Menge in eine Platinschale über eine Weingeistlampe, so tritt eine sehr heftige Einwirkung ein, begleitet von starkem Erglühen, und nach allen Richtungen schießt vo-

luminoses Chromoxyd hervor, das Theeblättern sehr ähnlich ist. — 1. Derselbe gibt noch folgende Darstellungsweise an: Man macht ein sehr feines und inniges Gemenge von 48 Theilen Schiefspulver, 240 Th. vollkommen trockenem zweifach-chromsauren Kali und 5 Th. gleichfalls trockenem Salmiak. Man gibt dem Gemenge eine Kegelform (indem man es in ein Weinglas drückt und sorgfältig herausschüttelt) und bringt es auf eine Eisenplatte. Wenn man nun eine brennende Lunte oder einen andern Zündstoff auf die Spitze des Kegels legt, fängt er Feuer und verbrennt langsam durch die ganze Masse. Erschöpft man ihn, während er noch heifs ist, mit Wasser, so erhält man einen Rückstand von Chromoxyd in Gestalt eines hellgrünen Pulvers. W.]

[553] II. *Aus rothem Bleispath* (chromsaurem Bleioxyd). — 1. Man kocht ihn gepulvert mit einem Gemisch aus Salzsäure und Weingeist, filtrirt das gebildete salzsaure Chromoxyd vom Chlorblei ab, schlägt das Hydrat durch Ammoniak nieder und glüht es nach dem Auswaschen. VAUQUELIN. — 2. Man stellt durch Kochen des rothen Bleispaths mit wässrigem kohlsauren Kali und Filtriren ein bleioxydhaltiges chromsaures Kali dar, aus welchem sich durch wenig Salpetersäure das Bleioxyd als chromsaures Salz niederschlagen lässt. VAUQUELIN. Das Filtrat, welches chromsaures und kohlsaures Kali hält, liefert nach einer der unter 1, 1, a — g angegebenen Weisen Chromoxyd. — 3. BERTHIER glüht den rothen Bleispath in einem Kohlentiegel, und befreit das Chromoxyd vom zusammengeschmolzenen metallischen Blei theils mechanisch mittelst eines Siebes, theils durch Auflösen des noch anhängenden Blei's in verdünnter Salpetersäure.

III. Um *krystallisirtes Chromoxyd* zu erhalten bringt man einige Unzen chromsaures Dreifach-Chlorchrom in eine kleine, strengflüssige Glasretorte, deren wenig geneigter Hals, ohne Berührung in den Bauch eines Kolbens aus hessischem Thon (oder in eine hessische Probiertute, oder in ein weites Porcellanrohr) tief hinein reicht, bringt das irdene Gefäß zum heftigen Glühen und erhitzt die Retorte bis zu gelindem Kochen des chromsauren Dreifach-Chlorchroms, bis allmählig Alles verdampft ist. Unter Entwicklung von Chlor- und Sauerstoff-Gas setzt sich das krystallisirte Oxyd im glühenden Retortenhalse ab, leicht in ganzen Rinden davon abzulösen. WÖHLER (*Pogg.* 33, 341; auch *Ann. Pharm.* 13, 40). — Wirft man auf, unter der Glühhitze schmelzendes 2fach-chromsaures Kali weniger Oel oder Salmiak, als zur Zersetzung des Salzes nöthig ist, erhitzt dann zum Weifsglühen, lässt langsam erkalten, und wäscht die Masse mit Wasser aus, so bleibt grünes Chromoxyd, in allen Sprüngen und Blasenräumen mit kleinen glänzenden grünen, wie es scheint, rhomboedrischen Krystallen von Chromoxyd besetzt. ULLGREN (*Jahresber.* 15, 141).

[Leitet man trocknes Chlorgas über in einer rothglühenden Porcellanröhre befindliches chromsaures Kali, so wird das Gas vollständig absorbirt, unter Bildung von Chlorkalium und Chromoxyd, das hierbei in langen glänzenden Tafeln krystallisirt. Die Temperatur hat auf die Beschaffenheit des Products grossen Einfluss; bei dunkler Rothglühhitze erhielt man grüne zerbrechliche Tafeln von Chromoxyd, bei starkem Rothglühen bilden sich braune, sehr harte Krystalle, die im Uebrigen dieselbe Form zeigen, aber WÖHLER's Krystallen ähnlich sind. — Das Krystallisiren des Chromoxyds wird wahrscheinlich durch die Gegenwart von Chlorkalium befördert in derselben Weise, wie das des Eisenoxyds erleichtert wird, wenn das schwefelsaure Salz mit Koch-

salz gegläht wird. (E. FREMY (J. Pharm. 1844. 105. Ausz. Ann. Pharm. 49, 274). W.]

[Setzt man zweifach-chromsaures Kali im Porcellantiegel 18 Stunden lang der Hitze des Porcellanofens aus, so enthält der Tiegel nachher feine farbenspielende Flittern von Chromoxyd. GENTILE (J. pr. Chem. 54, 184). L.]

Eigenschaften. 1. Des nach III erhaltenen krystallisirten Chromoxyds: X-System 3 u. 3gliedrig. Fig. 158. $r^2 : r^5$ (Fig. 151) = $85^\circ 55'$; leicht spaltbar nach r ; meistens Zwillinge-Krystalle. G. ROSE. Spec. Gew. 5,21; ritzt Quarz, Topas und Hyacinth, WÖHLER, von der Härte des Korunds, G. ROSE. Grünscharz; metallglänzend; von grünem Pulver. WÖHLER. — 2. Des nach I oder II erhaltenen pulverigen Chromoxyds. — a. Nach dem Glühen: Lebhaft grün, bei jedesmaligem Glühen bräunlich erscheinend. — b. Des durch Entwässern des Hydrats unter der Glühhitze erhaltenen: Dunkelgrün. — Das Chromoxyd schmilzt vor dem Knallgasgebläse mit weißem Rauche, ohne sich zu reduciren. CLARKE.

BERZELIUS.			
2Cr	56	70	70,24
30	24	30	29,76
Cr ² O ³	80	100	100,00

$$(\text{Cr}^{2}\text{O}^3 = 2 \cdot 351,82 + 3 \cdot 100 = 1000,64. \text{ BERZELIUS.})$$

[554] **Zersetzungen.** Durch Kohle, jedoch nur in heftiger Weißglühhitze; durch Kalium und Natrium bei niedriger Temperatur. — Nicht durch das Knallgasgebläse, CLARKE; nicht durch Wasserstoffgas in der glühenden Röhre, BERZELIUS; nicht durch Kohlenoxyd, GÖBEL, GM.; nicht durch Schwefel, dessen Dämpfe man über das weißglühende Oxyd leitet, LASSAIGNE.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — **Chromoxydhydrat.** — BRANDBURGS *perlsfarbenes Chromoxyd*. — Durch Fällen eines Chromoxydsalzes mit Ammoniak. Auch nach den unter I, 2, b, oder c und unter II, 1 angegebenen Darstellungswegen des Chromoxyds. — Bläulichgraugrünes Pulver; nach stärkerem Trocknen grün. Lässt, in feuchtem Zustande zwischen 2 Glasplatten dünn gepresst, das Sonnen- oder Kerzen-Licht mit rother Farbe durchfallen. SCHRÖTTER. Je nach der Natur des Alkali's ist seine Farbe verschieden. Das durch Ammoniak gefällte ist grünblau mit einem Stich ins Violette, und erscheint im Kerzenlicht violett; das durch Kalk gefällte ist im Tages- und im Kerzen-Licht grün. H. ROSK. — s. Chromoxyd-Ammoniak. — Verliert in der dunkeln Glühhitze sein Wasser, und wird zu dunkelgrünem Oxyd; dieses fängt bei stärkerem Erhitzen zu glimmen an, und wird heller grün, ohne weiter an Gewicht abzunehmen. BERZELIUS.

[L. SCHAFFNER beschreibt drei verschiedene Hydrate des Chromoxyds: 1. man mischt eine Lösung von Aenderthalb-Chlorchrom mit überschüssiger Kalilauge und kocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos erscheint; das gefällte Hydrat wird gewaschen und getrocknet. 2. Man behandelt Aenderthalb-Chlorchrom mit Kalilauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und setzt darauf Salzsäure hinzu, um das Chromoxydhydrat wieder auszufällen; diese Varietät ist dunkler gefärbt als die durch Ammoniak gefällte. 3. Man fällt ein Chromoxydsalz mit überschüssigem Ammoniak und trocknet den entstandenen Niederschlag; dabei entsteht eine Verbindung, die ungefähr 6 At. Wasser enthält. — Nach FREMY (N. Ann. Chim. Phys. 23, 388) enthält das Hydrat, erhalten durch Fällen eines Chromoxydsalzes mit Kalilauge, Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, und Trocknen durch einen trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur 9 At. Wasser [nach dem Trocknen über Vitriolöl 6 At. Wasser, LEFORT (J. pr. Chem. 51, 261) L.] während das durch Kochen einer Lösung von Chromoxydkali erhaltene Hydrat nach dem

Entfernen des Kali und dem Trocknen wie vorher nur 8 At. enthält. [Nach dem Trocknen über Vitriolöl 5 At. Wasser. LEFORT. L.] Das erstere Hydrat löst sich leicht in ätzenden Alkalien, das zweite ist darin vollkommen unlöslich.

Nach KRÜGER (*J. pr. Chem.* 32, 283; *Ann. Pharm.* 52, 249) geht mit dem Chromoxydhydrat beim Erhitzen an der Luft vor dem Glühen eine bisher noch nicht beobachtete eigenthümliche Veränderung vor, nämlich die Umwandlung des gewöhnlichen in das braune Oxyd. (s. dieses.)

[Wird eine concentrirte Chromalaunlösung zu überschüssigem Ammoniak gesetzt, so entsteht ein rother Niederschlag, der sich allmählig auflöst. Beim Entweichen des Ammoniaks scheidet sich aus der Flüssigkeit ein violettes Pulver ab, das nach dem Trocknen graulich violett ist und 9 At. Wasser enthält. LEFORT. Wird die ammoniakalische Lösung gekocht, so scheidet sich ein graulich grünes Pulver ab, welches nach dem Trocknen $\text{Cr}^{2}\text{O}^3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ist. L.]

Bei 100° getrocknet. TROMMSDORFF.				SCHAFFNER.		
Cr^{2}O^3	80	74,77	74	Cr^{2}O^3	80	68,97
3 H ₂ O	27	25,23	26	4 H ₂ O	36	31,03
$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 3 \text{H}_2\text{O}$	107	100,00	100	$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 4 \text{H}_2\text{O}$	116	100,00
SCHAFFNER.				FRÉMY.		
Cr^{2}O^3	80	64	64,66	Cr^{2}O^3	80	52,63
5 H ₂ O	45	36	35,34	8 H ₂ O	72	47,37
$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 5 \text{H}_2\text{O}$	125	100	100,00	$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 8 \text{H}_2\text{O}$	152	100,00
FRÉMY.				LEFORT.		
Cr^{2}O^3	80	49,68	48,4	[Cr^{2}O^3	80	(2) 41,1
9 H ₂ O	81	50,32	51,6	6 H ₂ O	54	(1) 58,9
$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 9 \text{H}_2\text{O}$	161	100,00	100,0	$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 6 \text{H}_2\text{O}$	134	(1) 58,5
W.]				$\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 6 \text{H}_2\text{O}$	134	100,0
				L.]		

b. Mit den Säuren bildet es die *Chromoxydsalze*. Das geglühte Oxyd ist in Säuren fast unauflöslich, löst sich jedoch bei längerem Kochen mit Vitriolöl; das unter der Glühhitze entwässerte, nicht verglimmte Oxyd ist in den Säuren löslich, jedoch langsam, das Hydrat sehr leicht. Die Chromoxydsalze sind schön grün oder blau gefärbt, und lassen das Licht mit rother Farbe durchfallen; sie röthen Lackmus, wenn sie löslich sind; in der Hitze verlieren sie ihre Säure, wenn sie flüchtig ist. Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich meistens in Salzsäure. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Ammoniak das Hydrat, von welchem sich ein wenig im überschüssigen Ammoniak löst, um so mehr, je concentrirter dieses ist, mit pfirsichblüthrother Farbe, auch bei völlig abgehaltener Luft; — kohlensaures Ammoniak fällt kohlensaures Chromoxyd, von welchem es wenig mit blasspfirsichblüthrother Farbe löst. — Kali fällt Hydrat, welches sich im überschüssigen Kali in der Kälte leicht mit grasgrüner Farbe löst; aber beim Kochen unter Entfärbung der Flüssigkeit vollständig niederfällt; — kohlensaures Kali fällt hellgrünes kohlensaures Oxyd, im überschüssigen Fällungsmittel viel schwieriger, als in Aetzkali, mit blass grünblauer Farbe löslich, durch längeres Kochen fällbar; — auch kohlensaurer Kalk fällt in der Kälte das Chromoxyd, FUCHS (*Schw.* 62, 491.), so wie auch der kohlensaure Baryt, Strontian und die kohlensaure Bittererde, DEMARÇAY [555] (*Ann. Pharm.* 11, 240); — Hydrothion-Alkalien fallen unter Freiwerden des Hydrothions grünes Hydrat; — phosphorsaures Natron fällt hellgrünes phosphorsaures Oxyd; Iodkalium weißgrünes Iodchrom, in Salzsäure löslich; — chromsaures Kali fällt aus den völlig neutralen Chromoxydsalzen gelbbraunes chromsaures Chromoxyd, welches jedoch bei Säure-

überschuss mit gelbbrauner Farbe gelöst bleibt, und erst bei Zusatz von wenig Ammoniak niederfällt; — Einfach - Cyaneisenkalium gibt einen smaragdgrünen Niederschlag, doch bleibt die Flüssigkeit stark gefärbt. Zink und Eisen fällen aus den Chromoxydsalzen kein Metall; Hydrothion, Klee- säure, so wie Anderthalb-Cyaneisenkalium zeigen keine Reaction; auch längeres Kochen mit essigsaurem Natron bewirkt keine Fällung.

c. Mit einigen Alkalien und mit Eisenoxydul.

Braunes Chromoxyd oder chromsaures Chromoxyd.

1. Unlösliches braunes Chromoxyd, oder neutrales chromsaures Chromoxyd. CrO^2 , oder Cr^2O^3 , CrO^3 ?

Bildet sich 1. bei unvollkommener Oxydation des grünen Oxyds durch Salpetersäure oder wässriges Chlor; — 2. bei Desoxydation der Chromsäure durch Erhitzen für sich oder mittelst Chromoxydhydrats, schwefliger Säure, Ammoniaks, und nach DÖBRERINKA, solcher organischen Stoffe, welche keine Affinität zum Oxyd haben, wie Papier.

Darstellung. 1. Salpetersaures Chromoxyd wird bis zur gänzlichen Zersetzung der Salpetersäure erhitzt, und von Neuem mit Salpetersäure bis zur völligen Verjagung derselben, jedoch nicht ganz bis zum Glühen, erhitzt. VAUQUELIN, BRANDENBURG. — Nach MAUS lässt sich nicht alle Salpetersäure verjagen, indem bei der hierzu nöthigen Hitze das grüne Oxyd bleibt. — 2. Man erhitzt grünes Chromoxydhydrat mit wässriger Chromsäure bis zur Trockne. — 3. Man erhitzt behutsam das Chromoxydhydrat. — [4. Nach SCHWEITZER (*J. pr. Chem.* 39, 269) löst eine mäßig verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kali große Mengen von Stickoxydgas auf, indem sie eine dunkle Farbe annimmt und nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag absetzt, welcher alle Eigenschaften des braunen Oxydes hat. W.]

Dunkelbraunes, etwas glänzendes Pulver, VAUQUELIN, citrongelb, BRANDENBURG.

Wird noch weit unter der Glühhitze, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu grünem Oxyd; mit Salzsäure behandelt, bildet es Chlorgas und grünes salzsaures Oxyd, BERZELIUS; auch erwärmte Klee-, Wein-, Citron- und Essig-Säure lösen es unter Sauerstoffentziehung, als grünes Oxyd. BRANDENBURG. [KRÜGER behauptet, dass dieser Körper (wenigstens nach der Bereitungsweise (3) ein Chromoxyd von der Formel CrO^3 und keine Verbindung von Chromoxyd und Chromsäure sei, da er beim Erhitzen mit Kochsalz und Schwefelsäure [oder mit Salzsäure?] nur Chlor und kein chromsaures Anderthalb-Chlorchrom gibt. W.]

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Chromoxydhydrat.* — 1. Man erhitzt salpetersaures Chromoxyd bis zur theilweisen Zersetzung der Salpetersäure, löst die Masse in Wasser auf, und fällt aus der braunrothen Auflösung das Hydrat durch Ammoniak. VAUQUELIN. — Auf diese Weise erhielt MOSER grünes Oxydhydrat, bloß etwas dunkler gefärbt. — 2. Man lässt durch ein Chromoxydsalz, während man es durch Kali fällt, Chlorgas streichen. VAUQUELIN. — Diese Weise gelang MOSER nicht. — 3. Man bringt zu wässriger Chromsäure schweflige Säure, und schlägt aus der gebildeten braunen Flüssigkeit das braune Hydrat durch Ammoniak nieder. VAUQUELIN. — 4. Auch beim Kochen einer Auflösung des chromsauren Ammoniaks fällt braunes Oxydhydrat nieder. VAUQUELIN. — 5. Man leitet durch ein wässriges Gemisch von chromsaurem und kohlensaurem Kali ein Gemenge von Salpetergas und Luft (salpetrigsauren Dampf) und fällt das Hydrat durch Erhitzen bis zum Kochen (bei zu viel salpetriger Säure bildet sich bloß salpetersaures Oxydul). GROUVELLE. — 6. Man dampft ein Gemisch aus chromsaurem Kali, salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali zur Trockne ab, erhitzt gelinde, [556] bis der Rückstand schwarz wird, löst ihn in Wasser auf und fällt den Theil des Oxyds, der sich wieder gelöst hat, durch Ammoniak. GROUVELLE. — 7. Man digerirt das grüne Oxydhydrat mit nicht überschüssiger wässriger Chromsäure. MAUS. — 8. Man fällt mit grünem Chromoxyd völlig gesättigte Salzsäure durch einfach-chromsaures Kali. MAUS. — BRUNSCH (*Pogg.* 55, 95) wendet hierbei siedendes schwefelsaures Chromoxyd an.

Im feuchten Zustande rothbraun, im getrockneten schwarz, VAUQUELIN; schmutziggelb, BKNSCH.

b. Mit Säuren zu *braunen Chromoxydsalzen*. Das stark erhitze Chromoxyd löst sich in Säuren sehr schwierig; das Hydrat leicht, mit brauner Farbe; die Auflösung röthet Lackmus; wird durch Ammoniak in großen, braunen Flocken gefällt, jedoch durch einen Ueberschuss desselben in niederfallendes grünes Oxyd und an das Ammoniak tretende Chromsäure zersetzt; sie schlägt nicht die Blei-, Quecksilber- und Silber-Salze nieder.

c. Mit wässrigen Alkalien, besonders mit Kali.

Die Vermuthung von JOHN und DÖCKREINER, dass das braune Chromoxyd keine eigenthümliche Oxydationsstufe des Chroms ist, sondern eine sehr lose Verbindung des grünen Chromoxyds mit Chromsäure, wird durch folgende Versuche von MAUS sehr wahrscheinlich: Wäscht man das braune Oxydhydrat mit kaltem Wasser aus, so braucht man 3 Wochen, bis das abfließende Waschwasser (welches Chromoxyd mit überschüssiger Chromsäure hält) nicht mehr die Bleisalze trübt, und der gewaschene Rückstand zeigt sich in grünes Oxydhydrat verwandelt. Eben so, nur viel schneller, wirkt heisses Wasser. Gleich dem Wasser wirkt Salmiaklösung oder Weingeist. — Das braune Oxydhydrat mit essigsaurem Bleioxyd digerirt, verwandelt sich in chromsaures Bleioxyd, während die Flüssigkeit essigsaures grünes Chromoxyd enthält; etwas überschüssige Essigsäure beschleunigt diese Zersetzung. — Durch Digestion mit kleinern Mengen wässriger Arsensäure wird das braune Hydrat in unlösliches arsenisaures grünes Chromoxyd verwandelt (welches sich bei einem Ueberschuss der Arsensäure lösen würde) und in der Flüssigkeit befindet sich reine Chromsäure.

[*Zweifach-chromsaures Chromoxyd*, $\text{Cr}^2\text{O}_3, 2\text{CrO}_3$ oder Cr^4O_9 . 1. Wird ein Tropfen Chromsäure auf einer Glasplatte der Luft ausgesetzt, so trocknet er zu einem braunen in Wasser unlöslichen Fleck ein, der fest am Glase haftet, und aus zweifach chromsaurem Chromoxyd besteht, welches durch die Einwirkung des in der Luft enthaltenen Staubes entstanden ist. Oder man mischt eine mäßig verdünnte Lösung von Chromsäure mit Weingeist und erwärmt die Mischung, wenn die Entwicklung von Aldehyd aufgehört hat; nach kurzer Zeit ist die Reduction vollständig. Die Verbindung setzt sich zum Theil auf dem Boden des Gefäßes nieder, ein anderer Theil bleibt selbst noch nach mehreren Wochen in der Flüssigkeit suspendirt. — Der Niederschlag wird mit reinem Wasser gekocht, bis man nur noch reine Essigsäure riecht, dann mit Wasser und zuletzt mit absolutem Weingeist gewaschen, bis von beiden Flüssigkeiten nichts mehr ausgezogen wird. — Das reine Salz ist nach dem Trocknen eine spröde zerbrechliche Masse, die ein grünlich braunes Pulver gibt. Vor dem Trocknen leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure. Aus diesen Lösungen fällt Ammoniak Chromoxyd. In Kali leicht löslich. TRAUBE.

2. Beim Vermischen einer Lösung von Chromalaun mit einfach-chromsaurem Kali wird die Flüssigkeit zuerst braunroth, und setzt dann einen hellbraunen Niederschlag ab; die darüber stehende Flüssigkeit ist tief gelb. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses farblos durchläuft; löst sich in Salzsäure mit gelbgrüner, in Salpetersäure mit brauner Farbe. Die Lösung gibt in beiden Fällen mit Ammoniak einen Niederschlag von Chromoxyd, während Chromsäure in der Lösung bleibt. — Verdünnte Schwefelsäure löst sie beim Kochen zur braunen Flüssigkeit; Kalilauge zersetzt sie schnell in Chromoxyd und Chromsäure, Ammoniak hat keine Einwirkung.

Dreifach-chromsaures Chromoxyd, $\text{Cr}^2\text{O}_3, 3\text{CrO}_3$. Entsteht nach TRAUBE beim Erhitzen von Chromsäure über 250° . Durch Wasser wird es beim Kochen oder bei langer Berührung in eine lösliche Modification verwandelt, die dem Wasser zuerst eine gelbliche, dann eine tief braune Farbe mittheilt. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sich Chlor und man erhält eine Lösung von Anderthalb-Chlorchrom; Salpetersäure löst es sehr langsam auf. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in lösliches schwefelsaures Chromoxyd und Chromsäure, concentrirte Schwefelsäure aber bildet bei gelindem Erwärmen unlösliches schwefelsaures Chromoxyd und Chromsäure. Kali zersetzt es schnell; Ammoniak nur schwierig, wobei die Einwirkung offenbar dem Wassergehalt des Ammoniak zuzuschreiben ist. Enthält 57,93 Proc. Chrom und 42,07 Proc. Sauerstoff. TRAUBE. W.]

2. *Lösliches braunes Chromoxyd oder saures chromsaures Chromoxyd.*
 Cr^{2O_5} , oder $\text{Cr}^{2\text{O}_3,4\text{CrO}_3}$.

1. Kalte wässrige Chromsäure löst sehr leicht das gewässerte oder kohlen-saure grüne Chromoxyd. Die Lösung ist dunkler braun, als die der reinen Chromsäure, trübt sich nicht beim Kochen, und lässt beim Abdampfen eine harzähnliche, spröde, luftbeständige Masse, die sich in kaltem Weingeist ohne Veränderung löst. Sie hält 27,79 Proc. (1 At.) grünes Oxyd und 72,21 Proc. (4 At.) Chromsäure. MAUS. — Die Lösung gibt mit Ammoniak einen grünen Niederschlag; sie lässt sich bei 100° wiederholt, ohne Zersetzung, zur Trockne abdampfen; aber die abgedampfte Masse, längere Zeit bei 100° erhalten, wird unlöslich. HAYES. — Beim Vermischen des salzsauren grünen Chromoxyds mit einfach-chromsaurem Kali erhält man eine erst gelbe, dann braune Flüssigkeit, welche dann einen braunen Niederschlag der Verbindung (1) absetzt; aber die Flüssigkeit bleibt braun. Sie enthält wahrscheinlich die Verbindung (2) $= \text{Cr}^{2\text{O}_5}$, und der Niederschlag 1) ist als CrO_2 zu betrachten. BERZELIUS. [Etwa so: $\text{Cr}^{2\text{O}_3,3\text{HCl}} + 3(\text{KO,CrO}_3) = 3(\text{KO,HCl}) + 2(\text{Cr}^{2\text{O}_5}) + \text{CrO}_2$.]

C. *Chromsäure.* CrO_3 .

Acide chromique.

Bildung. 1. Beim Glühen des Chromoxyds mit Kali, bei Zutritt der Luft, oder mit Salpeter, chlorsaurem Kali, welches [557] mit Heftigkeit Chlorgas entwickelt, oder Bleihyperoxyd, wobei sich chromsaures Kali oder chromsaures Bleioxyd bildet. — 2. Bei der Behandlung des Oxydhydrats mit wässriger unterchloriger Säure. BALARD. — [3. Beim Behandeln eines Chromoxydsalzes mit mangansaurem Kali, bei Gegenwart von freiem Kali, bildet sich chromsaures Kali. REYNOSO (*Compt. rend.* 32, 646). L.]

Darstellung. 1. Man erwärmt 1 Th. chromsaures Bleioxyd, 1 Th. Flussspath und 3 Th. rauchendes Vitriolöl gelinde in einer bleiernen Flasche, auf welche eine größere bleierne Flasche, welche durch mehrere Oeffnungen den Luftzutritt gestattet, umgestülpt ist. Das in Dämpfen aufsteigende Dreifach-Fluorchrom zerfällt durch die Feuchtigkeit der Luft in entweichende Flusssäure und in sich sublimirende Chromsäure, deren Herabfallen in die untere Flasche durch eine auf deren Mündung gelegte, durchlöchernte Bleiplatte gehindert wird. UNVERDORBEN. Die von UNVERDORBEN empfohlene weitere Reinigung durch Füllen mit salpetersaurem Silberoxyd und Zersetzen des chromsauren Silberoxyds durch Salzsäure muss die Chromsäure salz- oder salpeter-säurehaltig machen. — In der Bleiflasche bleibt viel Chrom zurück, weil der Wassergehalt des Vitriolöls die Bildung des Fluorchroms zum Theil hindert; wasserfreie Schwefelsäure und selbst rauchendes Vitriolöl ist nicht geeignet, weil sich die wasserfreie Säure mit dem Fluorchrom verflüchtigt. MAUS. — 2. Man leitet die Dämpfe des aus 4 Th. chromsaurem Bleioxyd (oder 3,2 chromsaurem Baryt), 3 Th. kiesel-freiem Flussspath und 5 Th. rauchendem oder durch Kochen vom überschüssigen Wasser befreiten englischen Vitriolöl in einer Blei- oder besser Platin-Retorte durch gelindes Erhitzen über einer Oellampe entwickelten Fluorchroms in ein wasserhaltendes Platingefäß, und verjagt aus der Flüssigkeit durch Abdampfen das Wasser und die Flusssäure (wozu das Hinzufügen von Quarzpulver überflüssig ist), während die Chromsäure bleibt. BERZELIUS. — 3. Man versetzt die heisse Lösung des zweifach-chromsauren Kali's mit einer zur Fällung des Kali's nicht ganz hinreichenden Menge von dreifach-flusssaurer Kieselerde, filtrirt

vom Fluorsiliciumkalium ab, wäscht dieses mit etwas Wasser, dampft das Filtrat in einer Porcellanschale bis auf einen geringen Rückstand ein, schlägt den Rest des Kali's durch etwas überschüssige Kieselfluss-säure nieder, dampft die Flüssigkeit in einer Platinschale (weil eine Porcellanschale durch die überschüssige Kieselfluss-säure angegriffen wird) zur Trockne ab, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, decanthirt die wässrige Chromsäure (ein Filter würde von dieser concentrirten Lösung zerfressen werden) vom Fluorsiliciumkalium, und dampft sie ab. MAUS. — 4. Man fügt zu überschüssigem Vitriolöl vorsichtig eine warme Lösung des zweifach-chromsauren Kali's. (Ein Ueberschuss dieses Salzes würde sich unzersetzt abscheiden und die Chromsäure verunreinigen.) Man gießt die Flüssigkeit von der in feinen rothen Krystallen gefällten Chromsäure ab, lässt diese auf einem Trichter, dessen Schnabel mit Glaspulver gefüllt ist, abtröpfeln, bringt sie unter der Evaporationsglocke [558] auf einen Ziegelstein, welcher noch Schwefelsäure aufnimmt, und lässt sie aus der Auflösung in wenig kochendem Wasser durch Erkalten krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind reine Chromsäure, nur eine Spur Schwefelsäure haltend. FRITZSCHE. — WARINGTON (*J. pr. Chem.* 27, 252) mischt 10 Maafs der in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von 2fach-chromsaurem Kali mit 12 bis 15 Maafs Vitriolöl, welches frei von Bleoxyd ist, und presst die beim Erkalten anschliessenden rothen Nadeln zwischen porösen Stellen aus. So bleibt ihnen nur eine Spur Schwefelsäure beigemengt. [BÖLLEY (*Ann. Pharm.* 56, 113) löst eine gewogene Menge zweifach-chromsaures Kali in wenig kochendem Wasser und gibt zu der heissen Lösung genau so viel Vitriolöl, als erforderlich ist, um zweifach-schwefelsaures Kali zu bilden. Beim Erkalten erstarrt das Gemenge größtentheils zu einer rothen körnigen Masse, die aus zweifach-schwefelsaurem Kali und daran haftender Chromsäure besteht. Beim Umrühren scheiden sich die festen Körner aus, die Flüssigkeit wird von dem zweifach-schwefelsauren Kali decanthirt und dieses mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, um alle Chromsäure fortzunehmen. Die alle Chromsäure und eine geringe Menge zweifach-schwefelsaures Kali enthaltende Lösung wird weiter eingedampft und die Chromsäure mit ungefähr dem gleichen Maafs Vitriolöl ausgeschieden, wodurch es frei von jeder Spur zweifach-schwefelsauren Kali's niederfällt. Man lässt sie nun auf einem mit Glasstückchen lose verstopften Trichter abtropfen, und erhält sie durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren bei langsamer Verdunstung in vollkommen reinen großen Krystallen. — TRAUBE (*Ann. Pharm.* 66, 170) erhitzt 1 Th. zweifach-chromsaures Kali mit $3\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl und $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser, und fügt zu der von dem herauskrystallisirten zweifach-schwefelsauren Kali decanthirten Flüssigkeit 4 Th. Vitriolöl. Die Chromsäure scheidet sich in rothen Flocken aus, diese werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Die so erhaltene Säure wird von chromsaurem Kali entweder durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen durch Vitriolöl u. s. w. oder durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade gereinigt, wobei durch gegenseitige Einwirkung der vorhandenen Verbindungen unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd entstehen. Die Chromsäure wird darauf mit kaltem Wasser ausgezogen und auf gewöhnliche Weise durch Verdunsten krystallisirt erhalten. W.] — 5. Man digerirt chromsauren Baryt mit einer unzulänglichen Menge verdünnter Schwefelsäure, fällt aus dem Filtrate, welches Chromsäure und sauren chromsauren Baryt hält, den Baryt durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit weder durch Schwefelsäure, noch durch ein Barytsalz getrübt wird, filtrirt und dampft ab. MEISSNER. — DÖBBERNER zersetzt den chromsauren Baryt durch etwas überschüssige Schwefelsäure, und schlägt aus dem Filtrate diesen Ueberschuss durch eine angemessene Menge von Barytwasser nieder.

Eigenschaften. Nach (1) scharlachrothe, zarte, wollige, amianthartige Vegetation, so locker, dass 1 Würfelzoll derselben nur 0,2 Gramm wiegt, UNVERDORBEN; nach (2) zusammenhängende, dunkelrothe, bei jedesmaligem Erhitzen schwarze Masse. BERZELIUS. Schiefst aus der concentrirten wässrigen Lösung in kermesinrothen Nadeln an, oder in gröfseren braunrothen Krystallen, die ein kermesinrothes Pulver geben. FRITZSCHE. Schmilzt in der Hitze zu einer schön rothbraunen Flüssigkeit, und wird beim Erkalten roth, undurchsichtig und brüchig. UNVERDORBEN. Geruchlos; schmeckt anfangs sehr sauer, dann herb, aber nicht metallisch; verursacht auf der Haut einen gelben, nicht durch Wasser, aber durch Alkali hinwegzunehmenden Flecken. UNVERDORBEN, BERZELIUS.

BERZELIUS.				Oder:		GODON, VAUQUELIN.			
Cr	28	53,85	54,13	Cr ² O ³	80	76,9	74,1	85,8	
3 O	24	46,15	45,87	3 O	24	23,1	25,9	14,2	
CrO ³	52	100,00	100,00	2 CrO ³	104	100,0	100,0	100,0	

$$(\text{CrO}^3 = 351,82 + 3 \cdot 100 = 651,82. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. 1. Zerfällt, über den Schmelzpunct erhitzt, in Sauerstoffgas und in Chromoxyd, und zwar bei der nach (1) erhaltenen Säure unter Erglimmen des Oxyds. UNVERDORBEN, BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit Vitriolöl erhält man Sauerstoffgas und schwefelsaures Chromoxyd. — 2. Die nach (1) erhaltene Säure wird in Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich weifsglühend, und verwandelt sich in Oxyd. UNVERDORBEN. — 3. Erhitztes Kalium oder Natrium reduciren die Chromsäure, unter Feuerentwicklung, wahrscheinlich zu Metall. GAY-LUSSAC u. THENARD. — 4. Phosphor löst sich in der wässrigen Chromsäure zu grünem phosphorsauren Chromoxyd. JACOBSON. — 5. Hydrothiongas, [559] über die erhitzte trockne Säure geleitet, zersetzt sie unter heftigem Erglühen in Schwefel, Wasser und Anderthalb-Schwefelchrom. HARTEN (*Ann. Pharm.* 37, 350). $2\text{CrO}^3 + 6\text{HS} = \text{Cr}^2\text{S}^3 + 6\text{HO} + 3\text{S}$. Die wässrige Chromsäure wird durch Hydrothion in Wasser, Schwefel und Chromoxyd zersetzt. — 6. Schweflige Säure verwandelt die wässrige Chromsäure in schwefelsaures Chromoxyd. $2\text{CrO}^3 + 3\text{SO}^2 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$. Bei weniger schwefliger Säure entsteht braunes Chromoxyd. [Trockne Chromsäure wird von schwefliger Säure bei 100° nicht angegriffen, bei 180° wird die Säure dadurch in chromsaures Chromoxyd verwandelt, während wasserfreie Schwefelsäure entweicht. TRAUBE (*Ann. Pharm.* 66, 103). W.] — 7. Hydriod, und in der Siedhitze auch Salzsäure, bilden unter Freiwerden von Iod oder Chlor grüne Lösungen von hydriod- oder salz-saurem Chromoxyd. — 8. Auch Stickoxydgas, arsenige Säure und damit geschütteltes Quecksilber reduciren aus der wässrigen Chromsäure Chromoxyd. — 9. Viele organische Stoffe, wie Citronensäure, Weinsäure, Weingeist, Papier, verwandeln die Chromsäure, besonders bei Einwirkung des Lichtes oder höherer Temperatur, unter Bildung von Kohlensäure in grünes oder braunes Oxyd. Die concentrirte Säure zerfrisst das Papier, gleich Vitriolöl, unter Bildung von braunem Oxyd, MAUS; die verdünnte färbt es im Lichte grün. Mit wässriger Chromsäure durchdrungene Pflanzestoffe verbrennen, nach dem Trocknen angezündet, unter lebhaftem, anhaltenden Glimmen. JACOBSON.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Chromsäure.* — Die Chromsäure zerfließt schnell an der Luft, und löst sich sehr leicht in

Wasser zu einer dunkelrothbraunen, oder, bei mehr Wasser, citrongelben Flüssigkeit auf. Sie ertheilt sehr großen Mengen Wasser eine gelbe Farbe.

b. Mit salzfähigen Basen bildet sie die *chromsauren Salze*, *Chromates*. Es gibt vorzüglich halb-, einfach- und zweifach-chromsaure Salze. Die einfach-chromsauren Alkalien und Erden sind gelb, die 2fach-chromsauren Alkalien sind morgenroth; die chromsauren schweren Metalloxyde zeichnen sich durch lebhaft gelbe, rothe und andere Farben aus. — Die einfach-chromsauren Alkalien bleiben auch in starker Glühhitze unzersetzt, außer bei Gegenwart von Kohle, welche die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; Salze mit schwächerer Basis entwickeln beim Glühen für sich Sauerstoffgas, unter Bildung von Chromoxyd. — Die chromsauren Salze färben vor dem Löthrohr Borax und Phosphorsalz grün. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entwickeln alle chromsaure Salze Sauerstoffgas, während schwefelsaures Chromoxyd mit einem andern schwefelsauren Salze bleibt. Die trocknen Salze, mit Salzsäure erwärmt, entwickeln Chlorgas unter Bildung von Auerthhalb-Chlorchrom und einem andern Chlormetall. In trockenem Zustande mit Kochsalz und Vitriolöl zugleich erhitzt, entwickeln sie rothe Dämpfe von chromsaurem Dreifach-Chlorchrom, welche sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichten. Eben so entwickeln sie beim Erhitzen mit Flussspath und Vitriolöl rothe Dämpfe von [560] Dreifach-Fluorchrom. — Nur einige chromsaure Salze, besonders die der Alkalien, lösen sich in Wasser, aber alle in Salpetersäure. Die wässrigen gelben, oder bei Ueberschuss der Chromsäure rothgelben Lösungen färben sich bei Zusatz von Schwefel-, Salpeter- oder Salz-Säure durch Freimachung der Chromsäure dunkler rothgelb; diese Farbe geht bei Anwendung von Salzsäure, unter Chlorentwicklung, in die grüne des salzsauren Chromoxyds über, langsam in der Kälte, schneller beim Kochen, am schnellsten bei Zusatz von Weingeist. Die mit Schwefelsäure oder Essigsäure versetzte Lösung färbt sich beim Durchleiten von Hydrothiongas unter Fällung von Schwefel grün durch Bildung von schwefel- oder essigsaurem Chromoxyd. Hierbei fällt nach H. Rosk aller Schwefel des Hydrothions als solcher nieder, wenn das Gemisch kalt ist; leitet man dagegen Hydrothiongas durch ein erhitztes Gemisch von chromsaurem Salz und Essigsäure, so erfolgt die Zersetzung schneller und es verwandelt sich der meiste Schwefel in Schwefelsäure. — Schweflige Säure verwandelt die Chromsäure der gelösten Salze schnell in schwefelsaures Chromoxyd. — Zink zersetzt die Lösung der einfach- oder zweifach-chromsauren Alkalien nur bei Zusatz von Schwefelsäure, unter Bildung einer grünen Lösung des schwefelsauren Chromoxyds. Quecksilber fällt nach Jacobson (*J. pr. Chem.* 23, 467) aus der Lösung der zweifach-chromsauren Alkalien schneller, aus der der einfach-sauren langsam Chromoxydhydrat. — Kleesäure, Weinsäure und Citronensäure (nicht Essigsäure) verwandeln die gelösten chromsauren Salze, besonders beim Erwärmen, unter Kohlensäureentwicklung in grüne Chromoxydlösungen. Eben so wirken Weingeist oder Zucker bei Zusatz von wenig Schwefelsäure. — Die in Wasser gelösten chromsauren Alkalien fällen die Barytsalze blassgelb, Blei- und Wismuthsalze lebhaft gelb, die Quecksilberoxydulsalze ziegelroth, die Silber-salze purpurroth; diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich.

c. Mit mehreren Chlormetallen, welche die Stelle eines basischen Metalloxyds vertreten.

d. Die Chromsäure ist in Weingeist und in Aether auflöslich.

D. Ueberchromsäure. Cr_2O_7 .

Acide surchromique. — Mischt man wässriges Wasserstoffhyperoxyd mit wässriger Chromsäure, so färbt sich das Gemisch durch Bildung der Ueberchromsäure satt indigblau; doch verliert es diese Farbe oft sehr schnell unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Dieselbe blaue Färbung erhält man durch Zufügen eines Gemisches von wässrigem Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure oder Salzsäure zu zweifach-chromsaurem Kali; aber bald entsteht unter Sauerstoffentwicklung neben dem Kalisalz ein Chromoxydsalz. Hierbei entwickeln sich auf 1 At. 2fach-chromsaures Kali bei Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd 4 At. Sauerstoffgas. $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3 + \text{O} + 4\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 4\text{O}$. Also hatte zuerst das Wasserstoffhyperoxyd 1 At. O an die 2 At. Chromsäure abgetreten und Cr_2O_7 gebildet, diese zersetzte sich dann unter Entwicklung [561] von 4 At. O in Cr_2O_3 . — Mit Aether bildet die Säure ein dauerhafteres blaues Gemisch, als mit Wasser. Um es zu erhalten, löst man nach THÉNARDS Vorschrift (II, 519) Baryumhyperoxyd in Salzsäure, übergießt die Lösung mit einer Schicht Aether, fügt allmählig eine Lösung von 2fach-chromsaurem Kali hinzu und schüttelt; die untere wässrige Schicht zeigt sich entfärbt; die blaue ätherische wird abgegossen. Bei ihrem Verdunsten an der Luft entweicht der Aether völlig; aber plötzlich verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die blaue Farbe und es bleibt Chromsäure. Alkalien zersetzen die Ueberchromsäure augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von chromsaurem Alkali. Doch lässt sich die im Aether gelöste Ueberchromsäure mit Ammoniak und einigen organischen Salzbasen zu, nicht-sehr dauerhaften, Verbindungen vereinigen, aus welchen stärkere Säuren die blaue Säure austreiben. BARRESWILL (*Compt. rend.* 16, 1085; auch *J. pr. Chem.* 29, 296).

Chrom und Kohlenstoff.

[*Kohlensaures Chromoxydul.* Der Niederschlag, den kohlensaure Alkalien in einer Lösung von Einfach-Chlorchrom hervorbringen, gleicht in vielen Beziehungen den kohlensauen Verbindungen von Bittererde, Zinkoxyd oder Eisenoxydul. 1. Fügt man Einfach-Chlorchrom zu kochender Lösung von kohlensaurem Kali, so entsteht ein rother oder rothbrauner Niederschlag, der, wenn das Kochen wieder aufhört, allmählig — bei Abschluss der Luft — eine blaugrüne Farbe bekommt, während die darüber stehende Flüssigkeit gelb wird und glänzende bräunlich gelbe blättrige Krystalle absetzt. Diese werden auf Löschpapier an der Luft undurchsichtig und grün, behalten aber ihren Glanz. In Wasser werden sie gelb und geben eine gelbe Lösung neben einem grünlich blauen Rückstand. — 2. In einer ausgekochten kalten Lösung von kohlensaurem Kali erhält man den Niederschlag oft als gelbes Pulver, zuweilen als blaugrüne Flocken, die jedoch dieselbe Zusammensetzung wie das Pulver zu haben scheinen, da, wenn man dieses von neuem in Wasser löst, der flockige Niederschlag sich beim Stehen vermehrt. — Die gelbe oder rothbraune Lösung wird an der Luft grün, und zugleich scheidet sich ein grüner Körper aus, der durch Weingeist sogleich niedergeschlagen wird. Erhält man die Flüssigkeit in verschlossenen Gefäßen, so entwickelt sie Kohlensäure, wird trübe, und setzt den grünlichen, oben erwähnten flockigen Niederschlag ab: dieser entwickelt ebenfalls Kohlensäure und Wasserstoff, wird braun und scheint sich in PELIGOTS Chromoxyd-Chromoxydulhydrat zu verwandeln. Der mit der kalten Kalilösung erhaltene Niederschlag verändert sich nicht beim Kochen, nur dass er Kohlensäure entwickelt und sich nachher in Säuren ohne Brausen löst. Zweifach-kohlensaures Kali verhält sich wie das einfach-saure Salz, nur dass es mehr Kohlensäure entwickelt und mehr kohlensaures Chromoxydul aufgelöst behält. MOBERG. W.]

Kohlensaures Chromoxyd. — Durch Fällung eines Chromoxydsalzes mit nicht stark vorwaltendem kohlensauren Ammoniak, Kali oder

Natron. — Lockeres hellgrünblaues Pulver. — Enthält nach MEISSNER 77,30 Oxydul, 15,54 Säure und 7,16 Wasser. — Verliert die Säure schon bei 62°. MEISSNER. — Unauflöslich in Wasser, auflöslich, in frisch gefälltem Zustande, in wässrigem kohlensauren Kali. [Besteht nach LEFORT aus $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und verliert 3 At. Wasser zwischen 75 und 150°. Das letzte Wasseratom aber entweicht erst mit der Kohlensäure bei einer Temperatur über 300°. (*Compt. rend.* 27, 269). W.]

Chrom und Boron.

[*Boraxsaures Chromoxydul.* — Man fällt Einfach-Chlorchrom mit Borax. Blassblauer Niederschlag. In freien Säuren löslich, aber im Ueberschuss des Fällungsmetalls unlöslich. MOBERG. W.]

Boraxsaures Chromoxyd. — a. Boraxsaures Ammoniak fällt aus salzsaurem Chromoxyd auch bei großer Verdünnung ein hellgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver. HAYES. Borax gibt damit einen blauen Niederschlag, in überschüssigem Borax löslich. BERLIN. — b. Sechsfach-boraxsaures Kali fällt die Chromoxydulsalze grün. LAURENT.

Chrom und Phosphor.

A. *Halb-Phosphor-Chrom.* — 1. Man leitet über erhitztes Anderthalb-Chlorchrom Phosphorwasserstoffgas. $\text{Cr}^2\text{Cl}_3 + \text{PH}_3 = \text{Cr}^2\text{P} + 3\text{HCl}$. — Das erhaltene Phosphorchrom zeigt noch die Krystallschuppen des angewandten Chlorchroms, ist schwarz, gibt vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, löst sich nicht in Salzsäure und nur bei längerem Kochen höchst wenig in Salpeter- oder Salpetersalz-Säure. H. ROSE (*Pogg.* 24, 333). — 2. Man erhitzt, in einen Kohlentiegel gestampft, phosphorsaures Chromoxyd im Gebläsefeuer. — Wenig zusammenhängende, hellgraue, wenig glänzende, die Elektrizität leitende Masse. — Verändert sich wenig im offenen Feuer, und oxydirt sich schwierig in der äußeren Löthrohrflamme. Wird durch Kalihydrat erst in der Glühhitze zersetzt, unter Entwicklung eines mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch verbrennenden Gases, worauf erst viel später die gelbe Farbe des chromsauren Kali's sich einstellt. Theilt kochender Salpetersalzsäure in mehreren Stunden kaum einige [562] Färbung mit; löst sich nicht in den übrigen Säuren, selbst nicht in Flusssäure. BERZELIUS.

H. ROSE.

2 Cr	56	64,07	64,5
P	31,4	35,93	35,5
Cr ² P	87,4	100,00	100,0

[*B. Phosphorsaures Chromoxydul.* — Phosphorsaures Natron erzeugt in der Lösung von Einfach-Chlorchrom einen reichlichen blauen Niederschlag, der sich leicht in Säuren löst, und an der Luft schnell grün wird. MOBERG. W.]

C. *Phosphorigsaures Chromoxyd.* — Man fällt in Wasser gelöstes Anderthalb-Chlorchrom durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifach-Chlorphosphor. Das phosphorigsaure Chromoxyd bleibt zum Theil in der Flüssigkeit mit grüner Farbe gelöst, und löst sich wieder im Aussüßwasser; doch setzt es sich beim Erhitzen dieser Flüssigkeiten

unter Entfärbung derselben vollständig ab. — Lockeres grünes Pulver, welches beim Glühen in der Retorte ohne alles Erglimmen phosphorfrees Wasserstoffgas entwickelt. H. ROSE (*Pogg.* 9, 40).

D. *Phosphorsaures Chromoxyd.* — a. *Neutraleres.* — Durch Vermischen des salzsauren Chromoxyds mit phosphorsaurem Kali erhält man einen grünen Niederschlag, nach dem Glühen blauschwarz, aber von grünbraunem Pulver.

b. *Saures.* — Chromoxydhydrat gibt mit wässriger Phosphorsäure eine smaragdgrüne, nicht krystallisirbare Lösung. VAUQUELIN. *

[E. *Pyrophosphorsaures Chromoxyd.* — Man fällt eine Lösung von krystallisirtem Chromalaun mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron. In der Kälte entsteht ein schmutziggrother Niederschlag, aus einer kochenden Lösung aber erhält man einen blassgrünen Niederschlag. Löst sich in pyrophosphorsaurem Natron, in starken Mineralsäuren, in mit Schwefelsäure angesäuertem [muss helfen: schweflige Säure haltendem L.] Wasser, woraus es beim Kochen wieder im amorphen Zustande ausscheidet, und in Kalilauge. Bei 100° wird er dunkler grün, nach dem Glühen aber ist er blasser. Das Hydrat enthält 7 At. Wasser. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 2).

Berechnung.		SCHWARZENBERG.	
2 Cr ² O ³	160,0	42,76	41,46
3 PO ⁵	214,2	57,24	58,54
2 Cr ² O ³ , 3 PO ⁵	374,2	100,00	100,00

F. *Metaphosphorsaures Chromoxyd.* — Von MADDRELL (*Mem. of Chem. Soc.* 3, 273) dargestellt durch Auflösen von Chromoxyd in überschüssiger verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen der trocknen Masse auf 316°. Schön grün, wasserfrei, in Wasser und starken Säuren unlöslich.

Berechnung.		MADDRELL.	
Cr ² O ³	80,0	27,269	27,164
3 PO ⁵	214,2	72,731	72,836
Cr ² O ³ , 3 PO ⁵	294,2	100,000	100,000 W.]

Chrom und Schwefel.

A. *Schwefelchrom.* — [a. *Einfach-Schwefelchrom.* — 1. Durch Glühen von rothem schwefelsauren Chromoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas erhielt TRAUBE ein sehr pyrophorisches Gemenge von Einfach-Schwefelchrom und Chromoxyd. — Das Einfach-Schwefelchrom scheint von ihm nicht abgeschieden oder viele von seinen Eigenschaften untersucht zu sein. — 2. Einfach-Chlorchrom gibt mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag. MOBERG. W.] — b. *Anderthalb.* — 1. Man leitet über, in einer Porcellanröhre weifsglühendes Chromoxyd Schwefelkohlenstoffdampf. H. ROSE. — 2. Man leitet über stark glühendes Anderthalb-Chlorchrom getrocknetes Hydrothiongas. LIEBIG, HARTEN (*Ann. Pharm.* 37, 349). Cr²Cl³ + 3 HS = Cr²S³ + 3 HCl. — 3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel im luftleeren Raume. BERZELIUS. — 4. Man schmelzt Chromoxyd mit Fünffach-Schwefelkalium bei sehr hoher Temperatur, und zieht das Schwefelkalium durch Wasser aus. BERZELIUS. Auch kann man Chromoxyd mit Schwefel und

kohlensaurem Kali schmelzen. FELLEBERG (*Pogg.* 50, 77). — 5. Man erhitzt Chlorchrom mit 5 Schwefel in einer Glasretorte bis zum Rothglühen.

LASSAIGNE. Hier ist die Zersetzung nach BERZELIUS nicht vollständig.

Nach (2) schwarz, theils krystallisch glänzend, LIEBIG, theils pulverig, HARTEN; nach (3) dunkelgrau, von schwarzem Pulver, welches beim Streichen zusammenbackt und metallglänzend wird, BERZELIUS; nach (4) grüne, glänzende Schuppen, zerriebenem Graphit ähnlich, BERZELIUS, fett anzufühlen, FELLEBERG; nach (5) eisenschwarz, fett anzufühlen, abfärbend, sehr locker, LASSAIGNE.

FELLEBERG (4). HARTEN (2). LASSAIGNE (5).

2 Cr	56	53,84	53,5	51,02	90,46
3 S	48	46,16	46,5	43,70	9,54
CrS ²	104	100,00	100,0	94,72	100,00

[563] Verbrennt, an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, wie Pyrophor, zu sich entwickelnder schwefliger Säure und rückbleibendem Oxyd. LASSAIGNE. — Zersetzt in der Rothglühhitze den Wasserdampf unter Bildung von Hydrothiongas und etwas grünem Oxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 381). — Wird in der Kälte unvollständig, in der Hitze völlig durch Chlor zersetzt, unter Sublimation von Anderthalb-Chlorbrom. BERZELIUS, FELLEBERG, HARTEN. — Wird selbst beim Erhitzen fast gar nicht durch Chlorgas zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 42, 541). — Wird durch Salpetersalzsäure in salzsaures Chromoxyd und Schwefelsäure verwandelt, LASSAIGNE; wird durch Salpetersäure nach BERZELIUS schwieriger, nach LASSAIGNE, selbst in der Siedhitze, gar nicht zersetzt. — Liefert, mit Salpeter geglüht, schwefelsaures und chromsaures Kali. LASSAIGNE. — Löst sich weder in Kali, noch in Hydrothion-Kali. BERZELIUS.

b. *Dreifach-Schwefelchrom?* — s. Dreifach-Schwefelchrom-Hydrothion-Ammoniak und Dreifach-Schwefelchromkalium.

[B. *Schwefelsaures Chromoxydul.* — Wird aus dem Einfach-Chlorchrom durch doppelte Zersetzung dargestellt. Ziegelrother Niederschlag, der nach dem Waschen ohne Luftzutritt nach einigen Tagen kastanienbraun wird und allmählig eine bläulichgrüne Farbe annimmt, die von der Oberfläche nach innen fortschreitet. An der Luft tritt diese Veränderung sehr schnell ein, indem sich das Salz in basisch-schwefligsaures Chromoxyd verwandelt. MOBERG. W.]

C. *Schwefligsaures Chromoxyd.* — Die wässrige schweflige Säure löst leicht das Hydrat auf. VAUQUELIN. Die grüne Lösung lässt beim Kochen alles Oxyd als grünes körniges, basisches Salz fallen; in der Kälte wird sie durch Ammoniak und kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt, aber vollständig in der Hitze; die kalt mit Ammoniak versetzte Lösung ist blass weinroth. Die schwefligsauren Alkalien fallen selbst bei längerem Kochen nicht die Chromoxydsalze. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 370; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 77). Nach BERLIN fällt schwefligsaures Kali das salzsaure Chromoxyd.

D. *Unterschwefelsaures Chromoxyd.* — Cr²O³, S²O⁵. — Kleine violette Oktaeder, in Wasser löslich. BERLIN.

[E. *Schwefelsaures Chromoxydul.* — Nach PELIGOT (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 545) entwickelt das aus dem violetten Anderthalb-Chlorchrom durch Kalium reducirte Metallpulver mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff und gibt eine Lösung, die alle Eigenschaften eines Chromoxydulsalzes zeigt. W.]

F. *Schwefelsaures Chromoxyd.* — a. *Zweidrittel.* — Fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung von b mit Wasser nieder, so wie beim Erhitzen des hierbei erhaltenen klaren Gemisches. — Im gewässerten Zustande hellgrünes, sehr hygroskopisches Pulver, welches in der Hitze zuerst ohne Schmelzung alles Wasser, dann bei schwachem Glühen alle Schwefelsäure verliert, ziemlich dunkelgrünes Chromoxyd lassend. Tritt an ätzendes oder kohlen-saures Kali bei längerer Digestion alle Schwefelsäure ab. Nicht in Wasser, aber in Säuren löslich, um so schwieriger, je schärfer es getrocknet ist. SCHRÖTTER (*Pogg.* 53, 513). — VAUGUÉLIN erhielt auch durch stärkeres Erhitzen des Salzes b ein unlösliches basisches Salz. — Aus der Lösung des Kali-Chromalauns fällt ätzendes oder kohlen-saures Ammoniak ein graurothes, nach dem Trocknen blassblaues basisches Salz, langsam, aber vollständig mit violetter Farbe in Säuren löslich. BERZELIUS.

	Entwässert.			Gewässert.		SCHRÖTTER.
3 Cr ² O ³	240	75	3 Cr ² O ³	240	53,81	53,02
2 SO ³	80	25	2 SO ³	80	17,94	18,29
			14 H ₂ O	126	28,25	28,21
3 Cr ² O ³ , 2 SO ³	320	100	+ 14 Aq	446	100,00	99,52

[564] b. *Zweifach.* — Man sättigt verdünnte Schwefelsäure durch längeres Kochen und Eindicken mit Chromoxydhydrat. — Die dunkelgrüne, Lackmus röthende Lösung lässt beim Eintrocknen eine grüne, amorphe Masse, welche beim Glühen alle Schwefelsäure verliert. Die Lösung lässt das Sonnen- oder Kerzen-Licht mit dunkel-rubinothrer Farbe durchfallen. SCHRÖTTER. — Füllt man mit der im Tageslicht grünen, im Kerzenlicht rothen Lösung ein hohles Prisma, dessen Brechungswinkel blofs 5 bis 10° beträgt, und sieht durch dasselbe ein Kerzenlicht, so erhält man 2 Lichtbilder, ein rothes und ein grünes; der Rest des Spectrums wird absorbiert; eine Art von doppelter Strahlenbrechung. Befindet sich die Lösung in einer Flasche, und man sieht hindurch, so decken sich die 2 Lichtbilder, und im Tageslicht herrscht das grüne vor, im Kerzenlicht das rothe. TALBOT (*N. Br. Arch.* 5, 141). — Die concentrirte Lösung trübt sich bei Wasserzusatz, und lässt um so mehr Salz a fallen und entfärbt sich um so mehr, je mehr Wasser man zufügt, aber beim Abdampfen löst sich der Niederschlag wieder auf. Die verdünnte Lösung, vom Niederschlage abfiltrirt, setzt beim Erhitzen neue Mengen des Salzes a ab, welches beim Einkochen wieder verschwindet. Eine Lösung von 1,219 spec. Gew. und darüber setzt beim Erhitzen nichts ab; die von 1,166 trübt sich bei 57°, die von 1,037 bis 1,031 bei 64°, die von 1,002 bei 45°, die von 1,001 spec. Gew. bei 55°; eine noch verdünntere Lösung trübt sich selbst beim Kochen nicht. SCHRÖTTER.

	Wasserfrel.		SCHRÖTTER.
Cr ² O ³	80	50	50,44
2 SO ³	80	50	49,56
Cr ² O ³ , 2 SO ³	160	100	100,00

c. *Dreifach.* — α. *Unlösliches.* — Erhitzt man das grüne breiartige Gemisch des Salzes b mit Vitriolöl bis zum anfangenden Verdampfen der Schwefelsäure, so wird es auf einmal blass pfirsichblüth-roth. Bei Anwendung von mehr Vitriolöl erhält man ein dünnes grünes Gemisch, aus welchem sich beim Erhitzen unter Entfärbung desselben ein pfirsichblüthrothes Pulver absetzt. — Das rothe Salz, welches nach

dem Abkühlen blassrothgrau erscheint, wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es erscheint im Tageslichte sehr blassroth, im Sonnenlicht sehr blassgrün, im Kerzenlicht spangrün; bei jedesmaligem Erhitzen färbt es sich schön pfirsichblüthroth. — Es verliert bei anhaltendem Glühen über der Weingeistlampe alle Schwefelsäure; in einem Strom Wasserstoffgas gegläht, gibt es Wasser, Hydrothion, Schwefel und Chromoxyd; es wird leicht durch schmelzendes oder kochendes ätzendes Kali oder Natron zersetzt; langsam und unvollständig durch kochendes kohlen-saures Kali. Es verändert sich nicht in Ammoniak und löst sich nicht in Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. SCHRÖTTER.

[TRAUBE gibt an, dass dieses eigentlich ein saures Salz sei, und wahrscheinlich entstehe, wenn irgend ein Chromoxydsalz mit Vitriolöl erhitzt wird, da er es aus dem Oxydhydrat, dem Chromalaun und aus einfach - chromsaurem Kali erhalten habe (zweifach - chromsaures Kali gibt eine Verbindung desselben Salzes mit schwefelsaurem Kali, in welchem die Verhältnisse mit der Temperatur wechseln). Nach TRAUBE ist es im Tageslicht grau, grün bei Kerzenlicht, und bildet bald ein körniges, bald ein so feines weiches Pulver, dass es durch das Filter geht. Im fein vertheilten Zustande bleibt es ziemlich lange Zeit im Wasser suspendirt, kann aber schnell dadurch niedergeschlagen werden, dass man ein anderes Salz, z. B. Salmlak, hinzufügt. In kaltem Wasser unlöslich; wenn man es aber mit Wasser kocht oder lange in Berührung lässt, so wird es in eine lösliche Modification übergeführt. Auch in Ammoniak und den starken Mineralsäuren ist es unlöslich. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es zersetzt, indem Wasser, Schwefel, schweflige Säure und zuletzt Hydrothion fortgehen und ein schwarzes pyrophorisches Gemenge von Einfach-Schwefelchrom und Chromoxyd zurückbleibt. Ein Strom von Hydrothiongas verwandelt es in der Hitze in Andernthalb-Schwefelchrom, während Schwefel, schweflige Säure und Wasser entweichen. Seine Zusammensetzung ist $2(\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3) + \text{H}_2\text{O}, \text{SO}^3$.

Bei 100° getrocknet. SCHRÖTTER.

Cr^2O^3	80	40	40,08
3SO^3	120	60	59,40
$\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$	200	100	99,48

Nach TRAUBE.

$2\text{Cr}^2\text{O}^3$	160	35,63	34,13
7SO^3	280	62,36	62,90
H_2O	9	2,01	3,18
KO	.	.	0,12
$2(\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3) + \text{H}_2\text{O}, \text{SO}^3$	449	100,00	100,33 W.]

[565] β . *Lösliches*. — 1. *Grüne, amorphe Modification*. — Man löst 8 Th. bei 100° getrocknetes Chromoxydhydrat in 9 Th. oder etwas mehr erwärmtem Vitriolöl. — Die grüne Lösung lässt das Kerzenlicht nicht mit rubinrother Farbe durchfallen und liefert weder beim Abdampfen, noch beim Vermischen mit Weingeist Krystalle. Sie lässt beim Abdampfen über 100° eine grüne zähe Flüssigkeit, welche entweder 5 oder 6 At. Wasser innig gebunden hält, und dieses erst über dem Siedpunct des Leinöls verliert, wodurch das Salz in das unlösliche pfirsichblüthrothe Salz α verwandelt wird. SCHRÖTTER.

2. *Blaue, krystallische Modification*. — 1. Die Auflösung von 8 Th. Chromoxydhydrat in 9 Th. kaltem Vitriolöl, in einer bedeckten Schale sich selbst überlassen, erstarrt in einigen Wochen zu einer grün-

blauen Krystallmasse. Diese gibt mit Wasser eine dunkelblaue Lösung, bei durchfallendem Kerzenlichte schön rubinroth, aus welcher Weingeist, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein blass violettes Krystallpulver fällt. Nur bei einem Ueberschuss von Säure (was besser ist) oder bei einem Mangel derselben bleibt die Flüssigkeit grün. Um schöne Krystalle zu erhalten, löst man das auf einem Filter gesammelte Krystallpulver in nicht zu wenig Wasser, fügt nicht ganz so viel wässrigen Weingeist hinzu, dass ein Niederschlag entsteht, und überlässt die Flüssigkeit in einem mit Blase verbundenen Gefäße sich selbst. — [2. TRAUBE löst 1 Th. reine Chromsäure in 3 Th. Wasser [und $1\frac{1}{2}$ Th. Vitriölöl L.] und lässt Weingeist aus einem mit Papier verstopften Trichter hinzutropfen. Sobald die Reduction der Chromsäure vollendet ist, wird absoluter Weingeist hinzugefügt — wodurch die blaue Verbindung sogleich ausgeschieden wird — und der Niederschlag mit Weingeist gewaschen. Sollte anfangs wegen eines unvorsichtigen Zumischens des Weingeistes eine Temperaturerhöhung eintreten und die grüne Modification entstehen, so muss man die Lösung mit Salpetersäure kochen, wodurch die grüne Modification nach LÖWKI. schnell in die violette verwandelt wird und dann mit Weingeist fällen. — 3. Man löst 1 Th. Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Th. Vitriölöl und $2\frac{1}{4}$ Th. Wasser und gießt das Gemenge in eine weite Schale, in welcher ein Porcellantiegel mit Aether steht. Die ganze Masse erstarrt nach einigen Stunden, indem sich das schwefelsaure Chromoxyd in kleinen Krystallen ausscheidet. Um die Reduction zu vollenden, werden zuletzt einige Tropfen Weingeist zugesetzt. W.]

Regelmäßige Oktaeder, von der Farbe des Chromalauns und von 1,696 spec. Gew.; bei 20° in 0,833 Th. Wasser löslich. — Die Krystalle gehen bei 100° unter Verlust von 10 [oder 9?] At. Wasser in die grüne amorphe Modification über, dann über dem Siedpunct des Leinöls in das rothe unlösliche Salz α . Die wässrige Lösung der Krystalle bedarf nur einer Hitze von 65 bis 70° um grün zu werden, durch Bildung der grünen amorphen Modification. [Setzt man zu dieser Lösung starken Weingeist, so scheidet sich ein grüner Syrup aus, der beim Schütteln nach einigen Stunden ruhigen Stehens zum Theil zu Krystallen des blauen Salzes erstarrt. Wird aber die violette Lösung nach langem Kochen mit Weingeist behandelt, so scheidet sich ein grüner Syrup aus, der mehrere Tage lang flüssig bleibt. Das blaue Salz kann mit Weingeist (von 80°) gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen. TRAUBE. W.] Uebergießt man in einer engen Glasröhre behutsam die nicht zu concentrirte blaue Lösung mit einer hohen Schicht absoluten Weingeistes, so dass keine Mischung und Fällung erfolgt, so färbt sich die Lösung von oben nach unten grün, ohne Zweifel, weil der Weingeist dem blauen Salze einen Theil des zu seinem Bestehen nöthigen Wassers entzieht. SCHRÖTTER.

Krystallislrt, bei 35° getrocknet.	SCHRÖTTER.	
Cr^2O^3	80	23,88
3SO^3	120	35,82
$15\text{H}_2\text{O}$	135	40,113
$\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 15\text{Aq}$	335	100,00
		100,000

[566] G. Braunes schwefelsaures Chromoxyd. — Das braune Chromoxyd gibt mit Schwefelsäure eine dunkelbraune Lösung, die sich am Lichte grün färbt. BERZELIUS. Ist die Lösung mit Oxyd gesättigt, so lässt sie beim Abdampfen eine gelbbraune schmierige Masse, welche sich am Lichte in wenigen Stunden

in grünes schwefelsaures Salz verwandelt. Bei überschüssiger Schwefelsäure bleibt ein rother schmieriger Rückstand, der sich ebenfalls bald grün färbt, und der, bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt, ein unlösliches schmutzgelbweißes basisches Salz lässt. **BRANDENBURG.**

H. Schwefelsaure Chromsäure. Beim Vermischen von wässriger Chromsäure mit Schwefelsäure, oder beim Zersetzen von chromsaurem Baryt oder Bleoxyd mit überschüssiger kochender Schwefelsäure erhielt **GAY-LUSSAC** (*Ann. Chim. Phys.* 16, 102; auch *Schw.* 32, 447) dunkelrothe, leicht zerfließende Säulen, welche er nach seiner Analyse als schwefelsaure Chromsäure = CrO_3 , SO_3 betrachtete. — Aber die durch **HAGN** und **PLANTAMOUR** bestätigten Untersuchungen **FRITSCHK's** (II, 549, 4) haben erwiesen, dass diese Krystalle Chromsäure sind, welcher nur mechanisch 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure anhängen, die man durch Trocknen auf einem Ziegelstein oder zwischen Filfspapier bis auf 1,8 Proc. entfernen kann. [**BOLLEY** (*Ann. Pharm.* 56, 113) fand, dass Chromsäure in doppelt gewässerter Schwefelsäure weniger löslich ist, als in derselben Säure von irgend einem andern Concentrationsgrade. — Wenn man krystallisirte Chromsäure in kleinen Portionen in starke Schwefelsäure wirft, bis nichts mehr beim Schütteln aufgelöst wird, so erhält man eine dunkelbraune ölarartige Lösung, die später tiefgelb und breiartig wird. Nach einem oder zwei Tagen wird sie blassbraun mit einem Stich ins Grüne und zugleich körnig. Nach dem Trocknen auf gebranntem Thon zeigte sie folgende Zusammensetzung:

	Berechnung.		BOLLEY.
CrO_3	52	51,48	47,4
SO_3	40	39,61	42,8
HO	9	8,91	9,7
$\text{CrO}_3, \text{SO}_3 + \text{HO}$	101	100,00	99,9

Der Ueberschuss von Schwefelsäure rührt wahrscheinlich von an den Krystallen anhängendem Vitriolöl her. **W.]**

I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelchrom. — Hydrothioncarbon-saurer Kalk macht mit Chromoxydsalzen einen graugrünen, dem Oxydhydrat ähnlichen Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefelkohlenstoff liefert und braunes Schwefelchrom lässt, das im offenen Feuer mit Lebhaftigkeit zu Chromoxyd verbrennt. **BERZELIUS.**

Chrom und Iod.

[Einfach-Chlorchrom wird durch Iodkallium nicht gefällt; das Gemenge nimmt aber eine rothbraune Farbe an. **MOBERG.** **W.]**

Nach **H. ROSE** (*Pogg.* 27, 575) erhält man bei der Destillation von zweifach-chromsaurem Kali mit Iodkallium und Vitriolöl nichts als Iod. — Dagegen glaubt **GIRAUD** auf folgende Weise Dreifach-Iodchrom erhalten zu haben: 33,5 Th. einfach-chromsaures Kali, mit 165,5 Th. Iodkallium und 70 Vitriolöl, in einer Retorte zusammengebracht, entwickeln unter starker Erhitzung neben Schwefelsäure und freiem Iod granatrothe Dämpfe, während nach hinreichendem Erhitzen schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd in der Retorte bleiben. Die rothen Dämpfe verdichten sich zu einem granatrothen Oele, schwerer als Wasser, ungefähr bei 149° siedend unter Bildung eines rothen, schweren Dampfes. Das Oel färbt die Haut anhaltend dunkelbraunroth und zerstört die Oberhaut; zerstört und schwärzt Papier und Holz; es zieht Wasser aus der Luft an, und gibt mit Wasser eine Lösung von Chromsäure und Hydrilod. **GIRAUD** (*Phil. Mag. J.* 12, 322). — Eine Analyse wurde nicht unternommen.

Eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gibt mit überschüssiger concentrirter Hydrilodsäure unter Freiwerden von viel Iod einen dicken schwarzen Niederschlag, nach dem Trocknen dem Kinogummi gleichend, in Wasser mit grüner Farbe löslich. **INGLIS.**

Iodsaures Chromoxyd. — Iodsaures Natron fällt aus salzsaurem

Chromoxyd ein im feuchten Zustande dunkelblaues, nach dem Trocknen hellblaues Pulver. BERLIN.

Chrom und Brom.

[A. Bromkallium bildet mit Einfach-Chlorchrom ein dunkelgrünes Gemenge. MOBERG. W.]

B. *Anderthalb-Bromchrom* und *Hydrobrom-Chromoxyd*. — 1. Chrom, mit Brom in einer Glasröhre erhitzt, die man mit dem Finger zuhält, absorbiert das Brom erst, wenn [567] es nach dessen Verdampfen zum Glühen kommt, und zwar unter Feuerentwicklung. — Graugrüne, zerfließliche, süß und herb schmeckende Masse. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 383; auch *J. Pharm.* 16, 650).

Die grüne Lösung des Anderthalb-Bromchroms in Wasser wird beim Abdampfen braun und krystallisiert schwierig; bei weiterem Abdampfen entwickelt der Rückstand Hydrobrom, dann in der dunkeln Glühhitze etwas Bromdampf und verwandelt sich in der Weißglühhitze völlig in Chromoxyd. Man erhält dieselbe Lösung durch Sättigen des wässrigen Hydrobroms mit Chromoxydhydrat, oder durch Erwärmen des Hydrobroms mit Chromsäure, wobei Brom frei wird. BERTHEMOT. — Durch Schütteln von chromsaurem Bleioxyd mit wässrigem Hydrobrom und Kochen des Filtrats erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, die beim Abdampfen keine Krystalle gibt, und, zur Trockne gebracht und geglüht, ein gelbrothes Pulver lässt. LÖWIG. — Wässriges Brom verwandelt das grüne Chromoxydhydrat theilweise in braunes; das Filtrat liefert beim Verdunsten grüne Krystalle von Hydrobrom-Chromoxyd. BALARD.

Beim Erhitzen von zweifach-chromsaurem Kali mit Bromkallium und Vitriolöl destillirt bloß Brom über, ohne eine Spur von Chrom. H. ROSE (*Pogg.* 27, 575).

C. *Bromsaures Chromoxyd*. — Man fällt schwefelsaures Chromoxyd durch bromsauren Baryt und filtrirt. — Das grüne Filtrat, im Wasserbade verdunstet, entwickelt bald Brom, färbt sich gelbroth und lässt einen dunkelrothen, krystallischen, zerfließlichen Rückstand, fast bloß aus Chromsäure bestehend. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 87).

Chrom und Chlor.

[A. *Einfach-Chlorchrom*. — *Bildung und Darstellung*. 1. Man leitet Chlorgas über ein rothglühendes Gemenge von Chromoxyd und Kohle; dabei entsteht zugleich Anderthalb-Chlorchrom. PELIGOT. — 2. Man leitet Wasserstoff über sehr schwach erhitztes Anderthalb-Chlorchrom, so lange noch Salzsäure entweicht. $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + \text{H} = \text{HCl} + 2\text{CrCl}$. Das Wasserstoffgas muss von jeder Spur Sauerstoff befreit werden, indem man es zuerst durch eine Lösung von Einfach-Chlorzinn in Kali, darauf durch Röhren mit Vitriolöl und Chlorcalcium und endlich über glühendes Kupfer leitet.

Nach (1) feine weiße Krystalle, gewöhnlich mit Kohle und Chromoxyd gemischt. Nach (2) weiße sammetartige Masse, die noch die Gestalt des Anderthalb-Chlorchroms zeigt, aus welchem es bereitet wurde.

		PELIGOT.		
	Berechnung.	1.	2.	3.
Cr	26,24 *)	39,4	42,7	42,0
Cl	35,41	58,4	56,7	57,0
CrCl	61,65	97,8	99,4	99,0

*) Nach PELIGOT.

Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer blauen Lösung, die an der Luft unter Sauerstoffaufnahme schnell grün wird; auch durch Einwirkung von Chlor wird sie grün; bei Abschluss der Luft gibt sie mit Kalilauge einen braunen Niederschlag von Chromoxydulhydrat, während zugleich Wasserstoff entweicht; mit Ammoniak gibt sie einen weißen Niederschlag, ohne Wasserstoffentwicklung. Mit Ammoniak und Salmiak bildet sie eine blaue Flüssigkeit, die an der Luft roth wird. Einfach-Schwefelkalium gibt einen schwarzen schwefelhaltigen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. Cyaneisenkalium gibt einen gelblichgrünen Niederschlag. — Die Lösung des Einfach-Chlorchroms ist eines der kräftigsten Reductionsmittel; mit einfach-chromsaurem Kali gibt sie einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich von chromsaurem Chromoxyd. Bei einem Ueberschuss von Einfach-Chlorchrom verschwindet dieser wieder und die Flüssigkeit wird grün. Sie fällt Calomel aus einer Lösung von Aetzsublimat. Mit Kupferoxydsalzen gibt sie einen weißen Niederschlag von Halb-Chlorkupfer und durch einen Ueberschuss wird ein rother Niederschlag von Kupferoxydul gebildet. Sie verwandelt Scheelsäure sogleich in blaues Scheeloxyd und fällt unter Wasserstoffentwicklung metallisches Gold aus den Lösungen des Chlorgoldes.

Chromoxydul-Einfach-Chlorchrom (?). — Basisches Chromchlorür. — Entsteht nach MÖRKE beim Fällen von Einfach-Chlorchrom mit Ammoniak. Der Niederschlag kann nicht ammoniakfrei erhalten werden, wesshalb seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Die darüberstehende Flüssigkeit behält in verschlossenen Gefäßen ihre blaue Farbe und wird zu Anderthalb-Chlorchrom-Ammoniak. Der Niederschlag wird an der Luft grün, löst sich ziemlich leicht in Salzsäure, wobei sich in verschlossenen Gefäßen Wasserstoff entwickelt. W.]

B. Anderthalb-Chlorchrom. — 1. Man dampft wässriges dreifach-salzaures Chromoxyd zur Trockne ab, und setzt den Rückstand zur Austreibung des übrigen Wassers einer höheren Temperatur aus. VAUQUELIN. — Der bei gelinder Hitze erhaltene feste Rückstand ist ein lockeres rosenrothes Pulver, welches, in einer Retorte stärker erhitzt, unter Entwicklung von etwas Chlor sich unter Zunahme des Volums in gelbe glimmerähnliche Blättchen verwandelt. VAUQUELIN. — Bei 100° bleibt eine dunkelgrüne, zerfließliche Masse; diese verliert selbst bei 160° nicht alles Wasser, und verändert sich nicht; bei noch stärkerer Hitze bläht sie sich unter Wasserverlust sehr stark auf, und wird pfirsichblüthroth; doch lassen sich die letzten Antheile Wasser nur bei hoher Temperatur und unter theilweiser Zersetzung austreiben; selbst, wenn man den Rückstand im Oelbad auf 250° erhitzt und trockne Luft darüber leitet, bleibt Wasser zurück, und zugleich wird ein Theil des Chlorchroms durch den Sauerstoff der Luft unter Chlorentwicklung in Chromoxyd verwandelt, welches dem Gemenge eine grünliche Farbe ertheilt. II. ROSK. — 2. BERZELIUS erhitzt den durch Abdampfen des salzsauren Chromoxyds erhaltenen Rückstand in einer Retorte bis zur Sublimation, wobei nur wenig Salzsäure entweicht. Nur der kleinere Theil [568] sublimirt sich als unlösliches Chlorchrom; der größere bleibt als lösliches zurück. BERZELIUS. — GAULTHER DE CLAUFRY

(*Ann. Chim. Phys.* 45, 110; auch *Schw.* 62, 217) erhielt durch Weißglühen des abgedampften salzsauren Chromoxyds in einer im Essenfeuer bis zum Erweichen erhitzten Porcellanretorte viel in pürsichblüthrothen Nadeln sublimirtes Anderthalb-Chlorchrom, doch blieb ein großer Theil unverflüchtigt. — 3. Man glüht den durch Abdampfen des salzsauren Chromoxyds erhaltenen Rückstand in einem Strom von Chlorgas. Hält das Chlor Luft beigemengt, so erzeugt sich unter Feuerentwicklung Chromoxyd. H. ROSE. — 4. Man erhitzt Schwefelchrom in einem Strom von trockenem Chlorgas. BERZELIUS, FELLEBERG (*Pogg.* 50, 79). — 5. Man leitet über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und Kohle trocknes Chlorgas. WÖHLER (*Pogg.* 11, 148). — Schon die Hitze der Argand'schen Weingeistlampe reicht hin. WÖHLER. — Auch bei großem Ueberschuss in sehr starker Hitze entsteht kein höheres Chlorchrom. H. ROSE. — Das sich bildende Chlorchrom sublimirt sich wegen seiner geringen Flüchtigkeit in den noch Kohle haltenden Theil der Röhre. Man bringt daher sein Gemenge mit Kohle in eine frische Glasröhre, worin es bloß den Boden bedeckt, und glüht heftig in einem Strom Chlorgas. So sublimirt sich das reine Chlorchrom in den oberen Theil der Röhre. H. ROSE.

Das Anderthalb-Chlorchrom hat eine lösliche und eine unlösliche Modification; erstere erhält man bei Weise 1, letztere bei Weise 2, 3 und 4, H. ROSE; bei Weise 4 erhält man ein Gemisch von wenig löslichem und viel unlöslichem Chlorchrom. FELLEBERG. — [Nach PELIGOT ist das Anderthalb-Chlorchrom für sich in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich aber in Berührung mit Einfach-Chlorchrom unter Wärmeentwicklung leicht zu einer grünen Flüssigkeit, die alle Eigenschaften der Chromoxydsalze zeigt. Eine sehr geringe Menge, weniger als $\frac{1}{10000}$ Einfach-Chlorchrom reicht hin, um das Anderthalb-Chlorchrom löslich zu machen; es scheint dabei nur durch den Contact zu wirken. W.] Beide Modificationen erscheinen in pürsichblüthrothen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen, wenn sie dünn sind, das Licht mit derselben Farbe durchlassend, auf der Haut gleich Talk zu verreiben. H. ROSE. In heftiger Glühhitze verdampfbar.

BERZELIUS, FELLEBERG.

2 Cr	56	34,52	36,14	35,2
3 Cl	106,2	65,48	63,86	64,8
Cr ² Cl ³	162,2	100,00	100,00	100,0

Das Anderthalb-Chlorchrom, an der Luft geglüht, verwandelt sich unter Chlorentwicklung erst in Chromoxyd-Chlorchrom, dann in Chromoxyd, und zwar das lösliche unter Feuererscheinung. Das unlösliche zeigt kein Feuer und lässt 47,54 Proc. Oxyd. H. ROSE. — Rothes sublimirtes Chlorchrom, in einem Strom von Wasserstoffgas so stark erhitzt, als es die Glasröhre erträgt, verwandelt sich unter Verlust von 24,57 Proc. in eine weiße Substanz, vielleicht CrCl. Dieselbe zerfließt an der Luft und wird grün; sie erhitzt sich beim Befeuchten mit Wasser, entwickelt den Geruch nach Wasserstoffgas, wird grün und löst sich in Wasser bis auf 7,5 Proc. eines grünen Pulvers, welches sich, mit Ammoniak übergossen, tief blau färbt und darin zum Theil mit schön rother Farbe löst. MOBERG (*J. pr. Chem.* 29, 279). — Wird beim Glühen in Phosphorwasserstoffgas in Phosphorchrom verwandelt. H. ROSE. Beim Erhitzen mit Schwefel, LASSAIGNE, oder in einem Strom von Hydrothiongas, LIEBIG, liefert es Schwefelchrom. — In Ammoniakgas geglüht, gibt es Stickstoffchrom. SCHRÖTTER. — Liefert beim [569] Schmelzen mit kohlen saurem Natron und Salmiak kein metallisches Chrom, sondern Chromoxyd in Krystallstütern. WÖHLER. — Das lösliche Chlorchrom wird leicht durch Alkalien zersetzt. Das unlösliche wird schwierig durch kochendes ätzendes Kalk zersetzt, noch

schwieriger durch kochendes kohlen-saures Kali oder Natron, nicht durch wässriges Ammoniak. H. ROSE. Nach FELLENBURG scheiden kochendes ätzens- und kohlen-saures Kali oder Natron leicht das Oxydhydrat ab. — Das lösliche zersetzt sich mit erwärmter Schwefelsäure sogleich in Salzsäure und zurückbleibendes schwefelsaures Chromoxyd. Das unlösliche wird durch kochende verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt, auch nicht beim Erhitzen mit wasserfreier, welche ohne Wirkung verdampft. H. ROSE. Auch kochende Salz-, Salpeter- und Salpetersalz-Säure wirken nicht ein. FELLENBURG. — [Nach JAQUELAIN — der die violette Verbindung vor dem Waschen als eine Verbindung von Einfach- mit Anderthalb-Chlorchrom betrachtet — löst es sich in 2000 Th. Wasser von 90°, 1000 Th. von 100° und in 68 Th. von 136° unter höherem Druck. Es wird ferner von Vitriolöl in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen zersetzt, indem sich Salzsäure entwickelt und eine grüne Lösung entsteht. Von schwefliger Säure wird es in verschlossenen Gefäßen ebenfalls zersetzt, indem eine grüne Lösung entsteht. W.]

Gewässertes Anderthalb-Chlorchrom oder dreifach-salzsäures Chromoxyd. — 1. Durch Auflösen des Anderthalb-Chlorchroms in Wasser. Das lösliche, selbst das bis zu 250° erhitzte, zerfließt schnell an der Luft und gibt eine dunkelgrüne Lösung. Das unlösliche vertheilt sich in Wasser in feinen Blättchen und theilt ihm nur bei längerer Berührung eine Spur mit grünlicher Farbe mit. H. ROSE. — 2. Man löst das Oxydhydrat in wässriger Salzsäure. — 3. Man kocht Chromsäure mit Salzsäure. — 4. Man kocht rothen Bleispath mit Salzsäure, dampft ab und zieht das salzsaure Chromoxyd mit Weingeist aus, oder kocht sogleich mit Salzsäure und Weingeist und filtrirt. — Die Lösung ist bei auffallendem Lichte dunkelgrün, bei durchfallendem roth. Sieht man durch eine 1 Linie dicke Schicht derselben hindurch, so erscheint ein Kerzenlicht roth, die Sonne und die von ihr beschienenen Gegenstände, selbst grüne Blätter, rosenroth, die nicht von der Sonne beschienenen Wolken weiß, der Himmel grünblau. GM. — Die Lösung muss eine um so concentrirtere sein, wenn sie das Kerzenlicht mit rother Farbe soll durchfallen lassen, je dünner ihre Schicht ist; bei zu großer Verdünnung oder bei zu dünner Schicht erscheint sie grün, und zwar zeigen sich je nach der Art, wie die Lösung bereitet wurde, Verschiedenheiten. Die durch Kochen von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist erhaltene Lösung erscheint noch roth bei einer viel größeren Verdünnung und weit dünneren Schicht, als die gesättigte Lösung des Chromoxydhydrats in Salzsäure; und auf diese folgt die durch kalte Behandlung von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist erhaltene Flüssigkeit. Durch Verdünnen einer Lösung bis zu 1,010 spec. Gew. und längeres Hinstellen bei 70° erhält sie die Eigenschaft, auch in sehr dünnen Schichten bei durchfallendem Kerzenlichte roth zu erscheinen; dampft man sie aber ab, oder kocht sie eine Zeit, so erscheint sie im Kerzenlichte grün. MOBERG. — Die Lösung des salzsauren Chromoxyds schmeckt süß und herb. Sie liefert beim langsamen Abdampfen und Erhitzen bis 100° eine dunkelgrüne, wasserhaltende Masse, welche sich nach LIEBIG erst bei 200 bis 300° unter starkem Aufblähen in rothes lösliches Chlorchrom verwandelt. [Nach PELIGOT lässt die Lösung beim Verdunsten im Vacuum eine amorphe Masse zurück, die sich in Wasser unter Erwärmung auflöst und aus $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 6\text{H}_2\text{O}$ besteht. Beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung des unlöslichen violetten Chlorchroms, worin Einfach-Chlorchrom enthalten ist, im Vacuum erhält man grüne (nadel-förmige, MOBERG) Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und aus $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 12\text{H}_2\text{O}$ bestehen. W.]

C. Chromoxyd-Anderthalb-Chlorchrom. — Beim Kochen von Salz-

säure mit überschüssigem Chromhydrat entsteht bloß eine Lösung [570] von Cr^2Cl^3 . — a. $2\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3$. — 1. Wässriges Anderthalb-Chlorchrom, abgedampft und bei 120° getrocknet, bläht sich auf, und fällt beim Umrühren zu einem rothgrauen, an der Luft zerfließenden Pulver zusammen. — 2. Trocknet man es bei 150° , unter beständigem Umrühren, so erhält man ein graurothes Pulver, nach dessen Behandlung mit kaltem Wasser eine rosenrothe Substanz bleibt. Diese löst sich in warmem Wasser; ihre Analyse findet sich unter 2). — 3. Wird die Lösung über Vitriolöl verdunstet, so bleibt die *gewässerte Verbindung* als eine dunkelrothe Masse; Analyse 3). MOBERG. [Eine Lösung dieser Verbindung gibt mit Iodkalium einen gelben und mit schwefligsaurem Kali einen bläulich graugrünen Niederschlag; mit andern Salzen gibt sie ähnliche Reactionen, wie die neutrale Chlorverbindung. W.]

	MOBERG					MOBERG		
			1)	2)		3)		
$2\text{Cr}^2\text{Cl}^3$	324,4	80,22	81,11	81,52	$2\text{Cr}^2\text{Cl}^3$	324,4	66,83	66,76
Cr^2O^3	80	19,78	18,89	18,48	Cr^2O^3	80	16,48	15,93
					9HO	81	16,69	17,31
$2\text{Cr}^2\text{Cl}^3 + \text{Cr}^2\text{O}^3$	404,4	100,00	100,00	100,00	+ 9Aq	485,4	100,00	100,00

b. $\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \cdot 2\text{Cr}^2\text{O}^3$. — Das bei 150° erhaltene graurothe Pulver (C, a, 2) färbt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne sich aufzublähen, allmählig dunkler; nachdem es beinahe bis zum Glühen erhitzt wurde, löst es sich nur theilweise in Wasser; das Ungelöste ist im Tageslicht grauroth, im Kerzenlicht grün, und zeigt die hier folgende Zusammensetzung. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich völlig in Oxyd. MOBERG (J. pr. Chem. 29, 178).

	MOBERG.		
Cr^2Cl^3	162,2	50,31	50,53
$2\text{Cr}^2\text{O}^3$	160	49,69	69,47
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \cdot 2\text{Cr}^2\text{O}^3$	322,2	100,00	100,00

Durch Auflösen des braunen Chromoxydhydrats in Salzsäure erhält man eine rothe Lösung, welche sich durch Licht, Kochen mit Salzsäure oder Abdampfen unter Chlorentwicklung in grünes salzsaures Chromoxyd verwandelt. BERZELIUS, BRANDENBURG.

D. *Chromsaures Dreifach-Chlorchrom*. — Früher für Dreifach-Chlorchrom gehalten, bis H. ROSK die Chromsäure darin entdeckte. — Man destillirt ein chromsaures Salz mit Kochsalz und überschüssigem Vitriolöl.

— 1. Man schmelzt 10 Th. (3 At.) Kochsalz mit 16,9 Th. (3 At.) einfach-chromsaurem Kali im irdenen Tiegel zusammen, und übergießt die ausgegossene und in große Stücke zerschlagene Masse in einer geräumigen langhalsigen tubulirten Retorte mit 30 Th. (12 At.) rauchendem Vitriolöl. Bei der sogleich von selbst eintretenden heftigen Erhitzung geht die Verbindung in einigen Minuten vollständig in die durch feuchtes Papier abgekühlte Vorlage über, und das nachher beim Erhitzen von Aufsen Uebergende [in einer frischen Vorlage Aufzufangende] beträgt wenig, und hält Schwefelsäure beigemischt. In der Retorte bleibt schwach grün gefärbtes 2fach-schwefelsaures Kali und Natron. WÜHLER (Pogg. 33, 343). — $3(\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3) + 3\text{NaCl} + 12(\text{HO}, \text{SO}_3) = 3(\text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_3 + \text{HO}) + 3(\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SO}_3 + 3\text{HO}) + \text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$. Hierbei sind im 2fach-schwefelsauren Natron 3 At. Wasser angenommen, was mit der Bestimmung von BRANDES (II, 97) übereinkommt. Der Umstand, [571] dass sich bei diesem Process immer freies Chlor entwickelt, und dass etwas Chromoxyd im Rückstand bleibt, beweist, dass die Zersetzung zum Theil auf folgende Weise erfolgt: $3\text{NaCl} + 2(\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3) + 13\text{SO}_3 = 3(\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SO}_3) + 2(\text{K}_2\text{O}, 2\text{SO}_3) +$

$\text{Cr}^{203}\text{3SO}^3 + 3\text{Cl}$. Das vorhandene Wasser scheint diese Zersetzungsweise zu veranlassen. WALTER (*Ann. Chim. Phys.* 66, 387; auch *Pogg.* 45, 154) wendet dasselbe Verhältniss an, gießt aber das Vitriolöl durch eine im Tubus der Retorte befestigte S-Röhre nur nach und nach hinzu, damit die Masse nicht übersteigt, und sich die Dämpfe gut verdichten, kühlt Vorstofs und Vorlage stark ab, so dass blofs das freie Chlor entweicht, und erhlitzt zuletzt gelinde, bis sich statt der rothen Dämpfe gelbe zeigen. — Statt des einfach-chromsauren Kali's dient auch zweifach-saures. WÖHLER, H. ROSE. THOMSON nimmt auf 10 Th. Kochsalz 12 Th. 2fach-chromsaures Kali. — 2. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435) destillirt Kochsalz mit chromsaurem Bleioxyd und Vitriolöl, und verdichtet den Dampf in einer stark erkälteten Röhre. — Das Destillat hält überschüssiges Chlor absorbirt, bei stark erkälteter Vorlage in solcher Menge, dass es zum Theil fest wird. DUMAS, H. ROSE. — Man reinigt es durch eine theilweise Destillation, wobei das überschüssige Chlor entweicht, und die Schwefelsäure im Rückstande bleibt. WALTER.

Prächtig blutrothe Flüssigkeit, bei auffallendem Lichte schwarz; bei 21° von 1,71 spec. Gew. und bei 0,76 Meter Luftdruck den constanten Siedpunct von 118° zeigend. WALTER. Der Dampf hat die Farbe des Untersalpetersäuredampfes. Spec. Gew. des Dampfes (1, 262).

			Oder:		H. ROSE. WALTER.	
CrCl^3	134,2	56,34	3 Cr	84 35,27	35,33	35,18
2 CrO^3	104	43,66	3 Cl	106,2 44,58	45,60	45,14
			6 O	48 20,15		
$\text{CrCl}^3, 2\text{CrO}^3$	238,2	100,00		238,2 100,00		

	Maafs.	Spec. Gew.
Chromdampf?	1	1,9404
Chlorgas	1	2,4543
Sauerstoffgas	1	1,1093
Dampf des chroms. 3fach-Chlorchroms	1	5,5040

Die Verbindung kann auch betrachtet werden als CrO^2Cl , d. h. als Chromsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor vertreten ist; in dieser Beziehung nennt sie WALTER: *Acide chloro-oxychromique*.

Der Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in krytallisirtes Chromoxyd (II, 544), Chorgas und Sauerstoffgas. WÖHLER. $2(\text{CrO}^2\text{Cl}) = \text{Cr}^{203} + \text{O} + 2\text{Cl}$. — Die Verbindung gibt mit Phosphor eine feurige Verpuffung. DUMAS, WALTER. Schon ein Tropfen der Verbindung mit einem nadelknopfgrößen Stück Phosphor reicht hin. DUMAS. Nur der feuchte Phosphor gibt die Verpuffung; der trockne ist ohne Wirkung, und brennend verlischt er im Dampfe der Verbindung. THOMSON. — Schwefel zersetzt die Verbindung unter Zischen. DUMAS. Damit befeuchtete Schwefelblumen fangen in einigen Minuten Feuer und brennen mit rother Flamme. THOMSON (*Phil. Mag. Ann.* 1, 452; auch *Kastn. Arch.* 11, 217). Schwefel scheidet ein rosenrothes Pulver ab, KEMP (*J. Pharm.* 20, 413), welches nach GREGORY [572] die Zusammensetzung und Eigenschaften des unlöslichen Anderthalb-Chlorchroms hat. — Leitet man in die Verbindung Hydrothiongas, so wird die Röhre, welche dieselbe enthält, rothglühend, unter Entwicklung von salzsaurem Gas und Fällung eines grünen Pulvers, welches vielleicht Schwefelchrom ist. KEMP. — Den Dreifach-Chlorphosphor und den Halb-Chlorschwefel zersetzt die Verbindung mit Heftigkeit, unter Entwicklung starker Dämpfe und Fällung des rosenrothen unlöslichen Anderthalb-Chlorchroms. Lässt man in ein mit dem

Dampfe des Halb-Chlorschwefels gefülltes Gefäß durch eine Spitze den Dampf der Verbindung treten, so bewirkt er eine lebhaftere Verbrennung, ebenfalls unter Absatz des rosenrothen Pulvers. KEMP. — In Ammoniakgas verdickt sich die Verbindung unter glänzendem Feuer zu einer, noch einige Zeit fortglühenden dunkelbraunen Masse. THOMSON. Die Röhre, in welcher das Ammoniakgas über die Verbindung streicht, erglüht anhaltend purpurroth; leitet man über den glühenden Rückstand noch mehr Ammoniakgas, so verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver. LIEBIG (*Pogg.* 21, 359). Dieses ist Stickstoffchrom. SCHRÖTTER. Nach PERROZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 323) ist die mit Ammoniak gesättigte Masse eine Verbindung von 79,1 Dreifach-Chlorchrom und 20,9 Ammoniak. — Quecksilber wirkt heftig ein. DUMAS, WALTER. — Die Verbindung erhitzt sich beim Durchleiten von ölbildendem Gas, wird unter Entwicklung von Dämpfen des Oels des überzeugenden Gases undurchsichtig, braun und zuletzt zu einem dunkelbraunen Pulver, welches CrCl^2 zu sein scheint, an der Luft zu einer grünbraunen Flüssigkeit zerfließt, aus welcher Ammoniak ein grünbraunes Oxyd fällt, während chromsaures Ammoniak gelöst bleibt. Tritt beim Durchleiten des ölbildenden Gases durch die Verbindung Luft hinzu, so erfolgt Entzündung, die ganze Masse wird glühend und verwandelt sich unter Ausstufung eines dicken Nebels in grünes Chromoxyd. WÖHLER (*Pogg.* 13, 297). Bringt man die Verbindung in einer Schale in, vorher entzündetes, ölbildendes Gas, so erfolgt anhaltende Verbrennung, ohne Abscheidung von Kohle. KEMP. — Mit absolutem Weingeist erhitzt sich die Verbindung meistens bis zur Entzündung, unter Bildung schwerer Salznaphtha und einer grünen Lösung des salzsauren Chromoxyds. WÖHLER, THOMSON. Eine kleine Menge der Verbindung, mit absolutem Weingeist gemischt, entzündet ihn unter Explosion und heftigem Herumschleudern. WALTER. — Auch Terpenthinöl wird durch die Verbindung entzündet, und Holzgeist, Campher und Olivenöl mit Heftigkeit zersetzt. THOMSON (*Phil. Transact.* 1827; auch *Pogg.* 31, 607). Kohle und Indig sind ohne Wirkung. DUMAS, THOMSON. — In Wasser sinkt die Verbindung nieder und löst sich unter starker, bis zum Blasenwerfen gehender Erhitzung als Chromsäure und Salzsäure. DUMAS, WALTER. [573] Die Verbindung löst Iod ohne Zersetzung auf. WALTER. — Sie absorbiert in der Kälte reichlich Chlorgas und bildet damit einen braunen, beinahe festen Teig, welcher an der Luft dicke, röthliche, wie Iod riechende Nebel ausstößt, und sich in Wasser unter Zischen und Ausstoßen des überschüssigen Chlors löst. DUMAS.

E. *Wässrige salzsaure Chromsäure.* — 1. Man löst das chromsaure Dreifach-Chlorchrom in Wasser. — 2. Man zersetzt in der Kälte das chromsaure Blei- oder Silber-Oxyd durch überschüssige Salzsäure. — Braune, nicht krystallisirende Flüssigkeit, Gold auflösend, wird in der Hitze unter Chlorentwicklung zu salzsaurem Chromoxyd, MOSER; entwickelt beim Abdampfen röthlichgelbe Dämpfe, und lässt eine braunschwarze, glänzende, nicht krystallische Masse, BERZELIUS.

Chrom und Fluor.

[A. *Einfach-Fluorchrom.* — Grünlicher Niederschlag, der die darüberstehende Flüssigkeit fast farblos lässt. MOBERG. W.]

B. *Anderthalb-Fluorchrom und flusssaures Chromoxyd.* —

1. Durch Auflösen des Metalls oder Oxydhydrats in wässriger Flusssäure erhält man eine grüne Auflösung, die beim Abdampfen eine grüne, krystallische, wieder völlig in Wasser lösliche Masse lässt. —

[2. Nach MOBERG gibt Anderthalb-Chlorchrom mit Fluorkalium einen grünen Niederschlag. W.] Vereinigt sich mit basischeren Fluormetallen zu grasgrünen, pulverigen, meistens sehr wenig in Wasser löslichen Verbindungen, die jedoch gewöhnlich erst beim Erwärmen des wässrigen Gemisches niederfallen. BERZELIUS.

C. Das braune Oxydhydrat bildet mit wässriger Flusssäure eine rosenrothe Lösung, die zu einem rosenrothen, wieder völlig in Wasser löslichen und durch Ammoniak braun fällbaren Salze eintrocknet. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 34).

D. *Dreifach-Fluorchrom.* — Man destillirt aus einer bleiernen Tubulatretorte 1 Th. chromsaurer Bleioxyd mit 1 Th. Flussspath und 3 Th. rauchendem Vitriolöl, und fängt den Dampf in, mit der Retorte verbundenen, bleiernen Gefäßen auf. UNVERDORBEN. — Statt des chromsauren Bleioxyds dient auch 2fach-chromsaurer Kalk. — H. ROSK. — Nach DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435) lässt sich der Dampf durch Erkalten condensiren.

Rother Dampf, dessen Einathmen heftige Lungenbeschwerden veranlasst. UNVERDORBEN.

Der Dampf wird durch Wasser unter Wärmeentwicklung in Flusssäure und Chromsäure zersetzt. Er liefert daher an der Luft sehr krystallisirte Chromsäure in Gestalt eines erst rothen, dann gelben Nebels; er überzieht mit derselben feuchte, poröse Körper, welche, wenn sie organischer Natur sind, zuweilen durch Desoxydation der Chromsäure grün werden. — Kieselerde, auch die des Glases, zersetzt das Dreifach-Fluorchrom in Fluorsiliciumgas und in Chromsäure. Daher erhält man bei der Destillation der oben genannten Ingredienzien in einer Glasretorte Fluorsilicium und in dem Hals der Retorte sublimirte Chromsäure, jedoch Flusssäure haltend. — [574] Boraxsäure zerfällt damit in Fluorboron und Chromsäure, und arsenige Säure in Fluorarzen und Chromsäure. — Quecksilber zersetzt den Dampf sehr langsam unter Bildung eines Pulvers. — Organische Stoffe werden durch den Dampf, welcher ihnen Wasserstoff und Sauerstoff entzieht, zerstört; Weingeist und Aether erzeugen dabei flusssaures Chromoxyd. UNVERDORBEN. Der Dampf, in absolutem Weingeist geleitet, setzt unter Wärmeentwicklung viel braungrünes Pulver ab. WÖHLER. — Das Fluorchrom ist mit Ammoniak verbindbar. UNVERDORBEN.

CrF_3 müsste in 100 Th. halten: Chrom 33,29, Fluor 66,71. Indem H. ROSK den Dampf langsam durch Wasser leitete, und hierin die Menge der erzeugten Chromsäure und Flusssäure bestimmte, fand er das Verhältniss des Chroms zum Fluor bei einem Versuche = 24,73 : 75,27; bei einem andern = 26,41 : 73,59. Zugleich fand er, dass der Dampf nicht vollständig verschluckt wurde, sondern dass Sauerstoffgas übrig blieb, so wie auch, dass in der Retorte neben schwefelsaurem Kalk und Kalk schwefelsaures grünes und braunes Chromoxyd zurückblieb. Diese Abweichung der Analyse von der Berechnung lässt 2 Erklärungen weisen zu: 1. Die reine Verbindung ist wirklich CrF_3 ; ihr Dampf hält jedoch, neben Sauerstoffgas, Flusssäuredampf beigemengt, wie sich dieser bei der Einwirkung des Vitriolöls vermöge seines Wassergehaltes auf Flussspath für sich entwickelt. Wird dieses Gasgemenge durch Wasser geleitet, so nimmt dieses ausser dem CrF_3 noch veränderliche Mengen von HF auf, und daher gibt die Analyse dieser Flüssigkeit einen Ueberschuss von Fluor. — 2. Die Verbindung ist CrF_5 , was in 100 Th. beträgt: Cr 23,04, F 76,96. Dieses CrF_5 würde sich mit 5HO in CrO_3 , 5HF und 2O zersetzen, und desshalb bliebe bei der Absorption des Dampfes Sauerstoffgas übrig [dessen Gegenwart jedoch durch die Bildung von Chromoxyd im Destillationsrückstand schon genügend erklärt ist]. H. ROSK hält

letztere Ansicht für die wahrscheinlichere, weil das im Ueberschuss angewandte 2fach-chromsaure Kali die Entwicklung von Flusssäure verhindern müsse; BERZELIUS erklärt sich mit Recht für die erstere.

E. *Flusssäure Chromsäure*. — Die durch Zersetzung des Dreifach-Fluorchroms mittelst Wassers erhaltene gelbbraune Flüssigkeit. Dieselbe verliert durch Abdampfen die Flusssäure, nach UNVERDORBEN größtentheils, nach BERZELIUS vollständig. Zink, Zinn und andere Metalle erzeugen, Sauerstoff aufnehmend, flusssaures Chromoxyd.

Chrom und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Chrom*. — LIEBIG (Pogg. 21, 359) erhielt beim Glühen des Anderthalb-Chlorchroms in Ammoniakgas ein braunes Pulver, welches er für Chrom hielt; SCHRÖTTER erkannte es als Stickstoffchrom. — Man leitet über, in einer Giesröhre erhitztes Anderthalb-Chlorchrom trocknes Ammoniakgas. LIEBIG, SCHRÖTTER. — Um das Chlorchrom möglichst frei von Chromoxyd und Wasser zu erhalten, erhitzt man es zuvor in der Glasröhre im Oelbade in einem Strom von salzsaurem Gas, bis es kein Wasser mehr entwickelt, leitet durch die erkaltete Röhre längere Zeit Ammoniakgas, und erwärmt sie dann, unter fortwährendem Zuströmen des Ammoniaks, bis sich kein Salmiak mehr sublimirt; nimmt nach dem Erkalten die Masse aus der Röhre, zerreibt sie, behandelt sie wieder mit Ammoniak, und so einigemal. SCHRÖTTER. — Behandelt man auf gleiche Weise das chromsaure [575] Dreifach-Chlorchrom mit Ammoniak, so erhält man ein schwarzes Stickstoffchrom, wohl von derselben Zusammensetzung. SCHRÖTTER. — $3(\text{Cr}^2\text{Cl}^3) + 13\text{NH}^3 = 2\text{Cr}^3\text{N}^2 + 9(\text{NH}^3\text{Cl}) + 3\text{H}$.

Braunes Pulver. LIEBIG, SCHRÖTTER. — Entzündet sich in einem Strom von Sauerstoffgas zwischen 150 und 200° und verbrennt mit rothem Lichte unter Entwicklung von Stickgas und wenig Untersalpetersäuredampf zu Chromoxyd. SCHRÖTTER (Ann. Pharm. 37, 148).

SCHRÖTTER.			
3Cr	84	75	76,32
2N	28	25	
Cr ³ N ²	112	100	

SCHRÖTTER fand, dass 562 Th. Stickstoffchrom, in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, im Mittel 612,74 Th. Chromoxyd liefern. In diesen 612,74 nimmt er durch ein Rechnungsversehen nur 359,47 metallisches Chrom an (während dieses 429 beträgt). Hiernach halten nach ihm 562 Th. Chromstickstoff 359,47 (4 At.) Chrom und 202,53 Th. (5 At.) Stickstoff, und er betrachtet die Verbindung als Cr³N⁵.

B. *Salpetersaures Chromoxyd*. — Durch Auflösen des Hydrats in Salpetersäure. Bei auffallendem Lichte blaue, bei durchfallendem rothe Auflösung. — Sie schmeckt süßs und styptisch; sie gibt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern trocknet zu einer gummiartigen, rissigen Masse ein, die bei auf- und bei durchfallendem Lichte dunkelgrün erscheint, und die, mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, sich in Wasser nur noch theilweise mit brauner Farbe löst. HAYES. [Bei warmem Weiter schwierig krystallisirbar; bildet schiefe rhombische Säulen, welche aus Cr²O³.3NO⁵ + 18HO bestehen und bei 36,05 zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, die bei 24° wieder fest wird. ORDWAY (Chem. Gaz. 1850, 15). L.]

C. *Braunes salpetersaures Chromoxyd*. — Dampft man das grüne salpetersaure Chromoxyd bis zur Trockne ab, und calcinirt es gelinde, so wird es unter Aufblähen und Entwicklung salpetriger Dämpfe braun, und löst sich in Wasser mit braunrother Farbe auf. BERZELIUS. — Die gelbe Lösung des braunen

Oxydhydrats in Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. lässt, bei gelinder Wärme verdunstet, eine schwarzbraune, an der Luft feuchtwerdende, völlig in Wasser lösliche Masse. BRANDENBURG.

D. *Salpetersäure Chromsäure*. — Man mischt Salpetersäure mit Chromsäure, oder fällt die Lösung des chromsauren Baryts in Salpetersäure durch die richtige Menge von Schwefelsäure und filtrirt. — Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein braunrothes oder gelbrothes Krystallpulver, von sehr saurem und herbem Geschmack; dasselbe schmilzt beim Erhitzen, und verwandelt sich erst in braunes salpetersaures Chromoxyd, zuletzt in grünes Oxyd; es entwickelt mit Vitriolöl Salpetersäuredämpfe, wodurch es sich von der reinen Chromsäure unterscheidet, zerfließt übrigens an der Luft und bildet mit wenig Wasser eine braune, mit mehr eine gelbe Lösung. BRANDENBURG. — Wenn man eine Lösung von chromsaurem Kali, die zugleich Salpeter hält, wie die von der Behandlung des Chromsensteins herrührende (II, 541), durch ein Barytsalz fällt, so hält der niederfallende chromsaure Baryt etwas Salpetersäure innig gebunden, und gibt daher, auch wenn man ihn nicht in Salpetersäure löst, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine Salpetersäure-haltende Chromsäure. BRANDENBURG, MEISSNER, MOSER. — Indem RICHTER chromsaures Kali durch salpetersaures Silberoxyd fällte, und den Niederschlag durch eine unzureichende Menge von Salzsäure zersetzte, so erhielt er wieder Salpetersäure-haltige Chromsäure, [576] weil auch das chromsaure Silberoxyd nach BRANDENBURG und MOSER Salpetersäure innig bindet. So hält auch nach BRANDENBURG und MEISSNER der durch salpetersaures Bleioxyd im chromsauren Kali bewirkte Niederschlag Salpetersäure.

E. *Chromoxyd-Ammoniak*. — a. Mischt man ein Chromoxydsalz mit überschüssigem Ammoniak, so löst sich, auch bei abgehaltener Luft, ein Theil des gefälltten Oxydhydrats im Ammoniak mit pfirsichblüth- oder colombin-rother Farbe. — Die Lösung erfolgt um so reichlicher, je concentrirter das Ammoniak und je mehr es vorwaltet; es löst sich viel mehr, wenn man das Chromsalz ins Ammoniak tröpfelt, weil dann das Oxyd im Moment der Abscheidung von der Säure durchs Ammoniak aufgenommen wird, als umgekehrt. Unter günstigen Umständen bleiben bloß 0,4 des Chromoxyds ungelöst. Es scheint, dass das Chromoxyd durch das Ammoniak erst in eine besondere Modification (aus der grünen in die purpurne) übergeführt werden muss, um sich im Ammoniak lösen zu können. Dampft man eine Lösung des Chromalauns mit etwas Vitriolöl ab, und tröpfelt dieses Gemisch in überschüssiges Ammoniak, so bleiben nicht 0,2 des Chromoxyds ungelöst. Die ammoniakalische Lösung, der Luft dargeboten, setzt ein violettes Hydrat ab, dessen Lösung in Schwefelsäure beim Kochen grün wird. HERTWIG (*Ann. Pharm.* 45, 299).

b. Der Niederschlag, welchen überschüssiges Ammoniak mit Chromoxydsalzen erzeugt, ist kein reines Oxydhydrat, sondern hält, auch nach langem Auswaschen mit heißem Wasser, Ammoniak, durch Kali zu entwickeln. Je nach der Einwirkung des Ammoniaks zeigt er 2 Modificationen:

α. *Grüner Niederschlag*. — Man tröpfelt zu 1 Maafs kalt gesättigter Lösung des Chromalauns 1 Maafs Ammoniak von 0,984 spec. Gewicht, Hellgrün. Er verändert seine Farbe nicht bei 3tägigem Hinstellen mit Ammoniak, wenn dieses nicht sehr vorwaltend ist, in welchem Fall er zum Theil zu β wird. Er gibt (auch nach der Behandlung mit Ammoniak) mit Schwefelsäure eine violette Lösung, welche beim Kochen grün wird; welche sich bei möglichster Sättigung mit Ammoniak, so dass noch kein Niederschlag entsteht, grasgrün färbt, und mit mehr Ammoniak, so wie mit phosphorsaurem Natron einen grünen Niederschlag gibt. Dies ist dieselbe Modification des Chromoxyds, wie sie im Chromalaun vorkommt.

β. *Violetter Niederschlag*. — Man tröpfelt, unter Beibehaltung desselben Verhältnisses wie bei α, die Chromalaunlösung in das Ammoniak, und stellt den grau violetten Niederschlag (dessen Lösung in

Schwefelsäure violett ist und beim Kochen grün wird) noch 3 Tage mit Ammoniak in einer verschlossenen Flasche zusammen, wobei sich ein Theil mit rother Farbe löst. — Das Ungelöste ist violett. — Die Lösung des ungewaschenen Niederschlags in Schwefelsäure ist weinroth; sie gibt mit kohlensaurem Natron erst nach einiger Zeit einen Niederschlag, von dunkelvioletter Farbe. Sie behält bei möglichster Sättigung mit Ammoniak ihre weinrothe Farbe; hierauf gibt sie bei der Verdünnung mit Wasser einen rosenrothen Niederschlag, und bei Zusatz von phosphorsaurem Natron einen violetten, der beim Kochen grün wird; überschüssiges Ammoniak fällt violettes, Ammoniak-haltendes Hydrat. Beim Kochen wird die weinrothe Lösung violett oder blau; hierauf gibt sowohl Ammoniak, als phosphorsaures Natron einen blauen Niederschlag. Diese rothe Modification findet sich vollständig gebildet in der rothen Lösung des Chromoxyds in Ammoniak.

[577] Wenn man den grünen oder violetten Niederschlag α und β durch Waschen und Trocknen vom meisten Ammoniak, welches die Modification bewirkt hatte, befreit, so löst sich α in Schwefelsäure sogleich mit grüner Farbe und β mit violetter, die aber beim Kochen ebenfalls grün wird. Auch durch Kochen des violetten Niederschlags β mit der ammoniakalischen Flüssigkeit, aus der er gefällt war, erfolgt die Veränderung, dass er mit Schwefelsäure eine violette Lösung gibt, die beim Kochen grün wird. HERTWIG.

F. Chromsaurer Ammoniak. — **a. Einfach.** — Durch Verdunsten eines Gemisches von Chromsäure mit etwas überschüssigem Ammoniak. — Citrongelbe, alkalisch reagirende, salzig stechend schmeckende, luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen einen Theil des Ammoniaks zurückhalten, bis sie in Chromoxyd verwandelt sind, und deren wässrige Lösung beim wiederholten Abdampfen leicht etwas braunes Oxyd fallen lässt. VAUQUELIN, RICHTER, MOSER. — Das Salz, rasch bis zur Zersetzung erhitzt, verwandelt sich unter Feuerentwicklung in grünes Oxyd; beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich ohne Feuer, aber plötzlich durch die ganze Masse, und lässt ein in concentrirten Säuren ziemlich lösliches Oxyd. MAUS.

Krystallisirt, über Vitriolöl getrocknet.			KOPP.
NH ³	17	21,79	
CrO ³	52	66,67	66,3
H ₂ O	9	11,54	
NH ³ ,HO,CrO ³	78	100,00	

b. Zweifach. — X-System 2 u. 1gliedrig. Fig. 86, 1-Fläche oft abgerundet; $l : u$ oder $u^1 = 114^\circ$; $l : h = 110^\circ 10'$; $l : f$ nach hinten $= 101^\circ 58'$; $l : m = 122^\circ 31'$; $u^1 : u = 98^\circ 8'$; $u : m = 139^\circ 4'$; $u : h = 135^\circ 47'$; spaltbar nach m und t . BROOKE (Ann. Phil. 22, 287). — Pomeranzengelbe Blätter, Lackmus röthend, salzig schmeckend, luftbeständig, minder leicht in Wasser löslich, als a. MOSER. — Rothbraune rhombische Säulen, sich unter der Glühhitze mit Licht und schwacher Verpuffung, unter Rücklassung von Chromoxyd, zersetzend. HAYES.

[DARBY hat dieses Salz analysirt, wie es durch theilweises Sättigen von Chromsäure mit Ammoniak und Eindampfen zu Krystallhaut erhalten war, und gefunden, dass es 2 At. CrO³ und NH³ enthalte und nicht, wie das einfache Salz, NH³,HO (Ann. Pharm. 65, 204).

Berechnung.			DARBY.	
NH ³	17,0	14,05		
2 CrO ³	104,0	85,95	84,96	85,2
NH ³ ,2CrO ³	121,0	100,00		

[RICHMOND u. ABEL (Ann. Pharm. 76, 251) fanden nicht die von DARBY angegebene Zusammensetzung; das über Vitriolöl getrocknete Salz war NH³,HO, 2CrO³. L.]

G. Kohlensaures Chromoxyd-Ammoniak. — Das kohlensaure Chromoxyd löst sich sehr sparsam, mit blass grünblauer Farbe im wässrigen kohlensauren Ammoniak.

H. Dreifach-Schwefelchrom-Hydrothionammoniak? — Chromsäure bildet mit sehr verdünntem Zweifach-Hydrothionammoniak eine braune Flüssigkeit, das Schwefelsalz haltend; zugleich entsteht ein graugrüner Niederschlag, welcher zwar nach dem Auswaschen und Trocknen sich wie ein Gemenge von Chromoxydhydrat und Schwefel verhält, aber im Anfang seiner Bildung sich, unter Rücklassung von Oxydhydrat, in Kali (nicht in Ammoniak, oder Zweifach-Hydrothionammoniak) löst, zu einer grünen Flüssigkeit, welche mit Säuren Hydrothion entwickelt, und Schwefel absetzt, während ein Chromoxydsalz gelöst bleibt. **BERZELIUS.**

I. Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniak. — *Ammoniak-Chromalaun.* — Durch Vermischen des dreifach-schwefelsauren Chromoxyds mit Ammoniak. **MITSCHERLICH.** — Fügt man zu [578] der concentrirten Lösung des blauen, krystallischen dreifach-schwefelsauren Chromoxyds (II, 558) schwefelsaures Ammoniak, so fällt das Salz sogleich krystallisch nieder; man reinigt dasselbe nach Entfernung der Flüssigkeit durch Umkrystallisiren. **SCHRÖTTER.**

Regelmäßige Oktaeder, **MITSCHERLICH**; auch mit Flächen des Würfels und des Dodekaeders. Von 1,736 spec. Gew. bei 21°. **SCHRÖTTER.** Un deutlich spaltbar nach den Oktaederflächen; von muschligem Bruche und Glasglanz. Lebhaft violblau ins Colombinrothe (bei durchfallendem Lichte rubinroth, **SCHRÖTTER**); von sehr blass lavendelblauem Strich; schwach durchsichtig; von schwach süßlich-salzigem Geschmacke. **HAIDINGER** (*Edinb. J. of Sc.* 1, 100).

			SCHRÖTTER.
NH ³	17	3,53	
Cr ² O ³	80	16,59	16,26
4SO ³	160	33,20	33,10
25HO	225	46,68	
NH ³ ,HO,SO ³ + Cr ² O ³ ,3SO ³ + 24Aq		482	100,00

Das Salz verwittert oberflächlich an der Luft, und überzieht sich mit einem perlgrauen Pulver. Es schmilzt bei 100° zu einer grünen, keinen Dichroismus zeigenden Flüssigkeit, entwickelt dabei 18 At. Wasser, und erstarrt zu einer hellgrünen Masse, die erst über 300° ihr übriges Wasser verliert. — Löst sich in kaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit; diese färbt sich bei 75 bis 80° grasgrün, indem der Alaun durch die höhere Temperatur zerstört wird, so dass die Lösung beim Verdunsten keine Krystalle mehr liefert, sondern zu einer grünen Masse austrocknet und durch Weingeist nicht mehr gefällt wird, sondern sich entweder mit ihm mischt, oder, wenn sie concentrirter ist, sich ohne Vermischung unter ihn begibt. Verdünnt man jedoch die bis zur grünen Färbung erhitze Lösung mit Wasser und lässt sie 10 Tage lang stehen, so stellt sich der Alaun allmählig wieder her. Weingeist schlägt den Alaun aus der Lösung nieder. **SCHRÖTTER** (*Pogg.* 53, 526).

Versetzt man die Lösung des blauen, krystallisirenden dreifach-schwefelsauren Chromoxyds mit überschüssiger Schwefelsäure, mischt mit Weingeist, giest vom gefällten blauen Salze die grüne Flüssigkeit ab, und versetzt diese mit so viel Ammoniak, dass sie noch schwach sauer bleibt, so sinkt eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit nieder, dann nach längerem Stehen, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein hellgrünes Salz, welches 14 At. schwefelsaures Ammoniak, 1 At. Chromoxyd in Verbindung mit 6 At. Schwefelsäure und 33 At. Wasser hält. **SCHRÖTTER.**

K. *Dreifach-Fluorchrom-Ammoniak?* — Das Ammoniakgas verdichtet sich nach UNVERDORPEN mit Fluorchrom zu einem gelben Pulver, das sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Nach BERZELIUS dagegen zersetzt sich der Dampf des Fluorchroms mit Ammoniakgas unter Explosion zu Stickgas und Flusssäure.

L. *Anderthalb-Fluorchrom-flusssaures Ammoniak.* — Grünes, schwer lösliches Pulver. BERZELIUS.

[579] M. *Chromsaurer Salmiak.* — Man fügt zu concentrirter Salmiaklösung chromsaurer Dreifach-Chlorchrom. — Die Krystalle haben die Form und das Ansehen der Kaliumverbindung, sind aber viel leichter in Wasser löslich. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 267; auch *J. Pharm.* 19, 301; auch *Ann. Pharm.* 8, 1).

	PELIGOT.		
NH ³	17	10,80	10,8
HCl	36,4	23,13	23,5
2 CrO ³	104	66,07	65,5
NH ³ , HCl, 2CrO ³	157,4	100,00	99,8

Chrom und Kalium.

A. *Chromoxyd-Kali.* — Wässriges Kali löst in der Kälte Chromoxydhydrat mit grasgrüner Farbe auf. Die Auflösung geschieht, wenn sie keinen großen Ueberschuss von Kali hält, nach einiger Zeit gallertartig, so dass eine farblose Flüssigkeit bleibt; bis zum Sieden erhitzt, entfärbt sie sich unter Niederschlagung grüner Flocken; doch bleibt nach MOSER ein wenig, durch Luftzutritt entstandenes, chromsaurer Kali gelöst.

Das braune Oxydhydrat löst sich in wässrigem Kali mit brauner Farbe.

B. *Chromsaurer Kali.* — a. *Einfach.* — 1. Wird nach einer der, bei der Bereitung des Chromoxyds angegebenen, Weisen (II, 541) dargestellt. Befindet es sich in einer Auflösung neben zweifach-chromsaurem Kali und Salpeter, sofern Salpetersäure zugefügt wurde, so krystallisiren diese zuerst; man kann durch Zufügen von Kali das vorhandene zweifach-chromsaure Kali in einfach-saures verwandeln, und das Salz entweder durch Krystallisiren vom Salpeter befreien, oder durch Schmelzen und behutsames Hineinwerfen von Kohlenpulver, bis das lebhaftes Verpuffen aufhört, die dünnflüssige Masse teigig wird und sich etwas Chromoxyd abscheidet; worauf man in Wasser löst, filtrirt und krystallisiren lässt. TASSAERT. — 2. Man neutralisirt das (im Handel vorkommende) zweifach-chromsaure Kali mit kohlen-saurem Kali. THOMSON, LIEBIG u. WÖHLER. — 3. Man trägt Chromoxyd in schmelzendes chlo-saures Kali. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 24, 171). — Das käufliche Salz hält häufig schwefelsaures Kali beigemischt. In diesem Falle wird die mit Salpetersäure übersättigte Lösung durch salpetersauren Baryt gefällt. Um das käufliche Salz ganz rein zu erhalten, befreit man es durch Umkrystallisiren von Kieselerde und Alaunerde, versetzt es dann mit Salpetersäure, tröpfelt so lange salpetersauren Baryt hinzu, als schwefelsaurer Baryt niederfällt, fügt zum Filtrat so lange chromsaurer Silberoxyd, als Chlorsilber entsteht, filtrirt, dampft ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, löst ihn auf und lässt krystallisiren. HAYES (*Sill. amer. J.* 20, 409).

X-System 2 u. 2gliedrig; isomorph mit einfach-schwefelsaurem Kali. Fig. 77, nur fehlen die Flächen zwischen a und t. $n : n = 110^{\circ} 10'$; $y : y$ nach hinten $= 120^{\circ} 41'$; spaltbar nach m und t. MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 168). $u^1 : u = 72^{\circ} 34'$; $a : u = 133^{\circ} 52'$; $u : m = 126^{\circ} 17'$; $y : m = 119^{\circ} 43'$; $y : y$ nach hinten $= 120^{\circ} 34'$; die Flächen m und t am breitesten. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 120). — [580] Spec. Gew. 2,6115 THOMSON, 2,6402 KARSTEN, 2,705 KOPP. Citrongelb; färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen morgenroth;

zeigt übrigens bei 204° keine weitere Veränderung; schmilzt erst in der Glühhitze, nach vorhergegangenen heftigen Verknistern; leuchtet nach BERZELIUS während des Schmelzens mit grüner Farbe, und krystallisirt nach MAGNUS beim Erstarren. Reagirt alkalisch; schmeckt kühlend und anhaltend bitter und metallisch; luftbeständig.

	Krystallisirt.		TASSAERT. THOMSON.	
KO	47,2	47,58	48	48
CrO ³	52	52,42	52	52
KO, CrO ³	99,2	100,00	100	100

Wird durch Glühen für sich nicht zersetzt. Zerfällt bei heftigem Glühen mit Kohle in kohlen-saures Kali und Chromoxyd. MOSER. — Wird durch Glühen in einem Strom von Kohlenoxyd-gas theilweise zersetzt unter Abscheidung von Chromoxyd. GÜBEL. — Begünstigt die Verbrennung der mit der Auflösung getränkten Kohle, Baumwolle und anderer organischer Stoffe. JACOBSON. — Zersetzt sich beim Glühen mit Schwefel in Chromoxyd, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium. LASSAIGNE. [Wohl so: $8(\text{KO}, \text{CrO}^3) + 20\text{S} = 5(\text{KO}, \text{SO}^3) + 3\text{KS}^5 + 4\text{Cr}^2\text{O}^3$]; doch bildet sich nach DÖPPING bei schwächerem Erhitzen im Anfange auch unterschweifig-saures Kali, welches aber schon durch die Wärmeentwicklung, welche mit dem Uebertritt des Sauerstoffs der Chromsäure an den Schwefel verknüpft ist, zum Theil wieder zerstört wird. — Die wässrige Lösung des Salzes zerfällt beim Erwärmen mit Einfach-Schwefelkalium in gallert-artig niederfallendes Chromoxydhydrat, in unterschweifig-saures Kali und freies Kali. DÖPPING (*Ann. Pharm.* 46, 172). [$8(\text{KO}, \text{CrO}^3) + 2\text{KS}^5 = 5(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 5\text{KO} + 4\text{Cr}^2\text{O}^3$]. — Die Lösung gibt mit arseniger Säure allmählig eine grüne Flüssigkeit. COOPER (*Ann. Phil.* 20, 77). — Schweflig-saures Gas, durch die wässrige Lösung geleitet, fällt braunes Chromoxydhydrat, welches sich allmählig grün färbt und dann völlig zu einer grünen Flüssigkeit löst, welche Kali, Chromoxyd, Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure hält, und beim Kochen schweflige Säure entwickelt, und alles Chrom als basisch schweflig-saures Oxyd fallen lässt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 77). Das Salz wird durch Erhitzen mit Essigsäure und Weingeist zum Theil in essig-saures Kali und essig-saures Chromoxyd verwandelt. TASSAERT. — Tritt an wässrigen Baryt alle Chromsäure ab. DÜBEREINER. — Tritt an viele Säuren, wie Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essig-Säure, die Hälfte des Kali's ab, sich in zweifach-saures Salz verwandelnd, welches bei einiger Concentration niederfällt. TASSAERT. Die Lösung in heisser Salz-säure lässt beim Erkalten Chlorkalium anschleifen; die in einem heissen Gemisch von Salz- und Schwefel-Säure Chromalaun. MARCHAND (*Pogg.* 45, 594). — Löst sich nach THOMSON bei 15,5° in 2,07, nach MOSER [581] bei 17,5° in 1,75 und bei 100° in 1,67 Th. Wasser; bei der Auflösung in 2 Th. Wasser erfolgt eine Erkältung um ungefähr 10°; die Lösung von 1 Th. Salz in 2 Th. Wasser hat ein spec. Gewicht von 1,28, bei 3 Wasser von 1,21, bei 4 von 1,18, bei 5 von 1,15, bei 6 von 1,12, bei 7 von 1,11 und bei 8 Wasser von 1,10, MOSER. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung = 1,368. ANTHON. 1 Th. des Salzes färbt 40000 Th. Wasser deutlich gelb; er ertheilt 20 Th. Salpeter, wenn man das Salz damit krystallisiren lässt, eine lebhaft citrongelbe Farbe. THOMSON. Das Salz ist nicht in Weingeist löslich, und wird durch diesen aus der

wässrigen Lösung gefällt. Galläpfeltinctur fällt nach THOMSON die Lösung braun.

Mischt man Chromsäure mit Kali nach einem solchen Verhältnisse, dass das wässrige Gemisch weder sauer, noch alkalisch reagirt, und dampft ab, so schieft zuerst sauer reagirendes zweifach, dann alkalisch reagirendes einfach-chromsaures Kali an. TASSAERT.

b. *Zweifach*. — Man versetzt die Auflösung von a mit Salpetersäure, worauf b entweder sogleich oder nach dem Abdampfen anschieft. — Die Krystalle werden von den Salpeterkrystallen mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. TASSAERT. — Grofse, morgenrothe, rechtwinklig 4seitige Tafeln und Säulen; bei rascher Krystallisation dünnere Blätter, von rothgelbem Pulver. Spec. Gew. 1,98 THOMSON, 2,6027 KARSTEN. Verknistert in der Hitze; schmilzt lange vor dem Glühen, viel leichter als a, zu einer durchsichtigen, rothen Flüssigkeit; gesteht dann beim Erkalten wieder zu einer rothen, faserigen, von selbst zerberstenden Masse. THOMSON. Liefert, nach dem Schmelzen langsam erkaltend, schöne grofse Krystalle von derselben Form, wie bei dem Anschiefen aus der wässrigen Lösung, aber bei weiterem Erkalten zu einem Pulver zerfallend, MITSCHERLICH (*Pogg.* 23, 120). Schmeckt kühlend bitter und metallisch, röthet Lackmus; luftbeständig. THOMSON.

TASSAERT. THOMSON. GROUVELLE.

	Krystallisirt.		geglüht.		
KO	47,2	31,22	32,6	31,579	31,154
2CrO ³	104	68,78	67,4	68,421	68,846
KO,2CrO ³	151,2	100,00	100,0	100,000	100,000

In der Weifsglühhitze wird die Hälfte der Chromsäure in Sauerstoffgas und Chromoxyd zersetzt, während einfach-chromsaures Kali bleibt. GROUVELLE. Verpufft schwach mit Kohle. 3 Th. zweifach-chromsaures Kali mit 4 Th. Vitriolöl gelinde erhitzt, zerfallen in schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Wasser und Sauerstoffgas, welches sich auf diese Weise rein und wohlfeiler bereiten lässt, als mit chloresurem Kali. BALMAIN (*Phil. Mag.* J. 21, 42). $\text{KO}, 2\text{CrO}_3 + 4(\text{HO}, \text{SO}_3) = (\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) + 4\text{HO} + 3\text{O}$. — Hydrothiongas fällt aus der wässrigen Lösung Chromoxyd, mit Schwefel gemengt. [582] HAYES. — Durchgeleitetes schwefligsaures Gas färbt die wässrige Lösung ohne alle Fällung grün durch Bildung von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd. BERTHIER. — Aus der Auflösung des Salzes in kochender Salzsäure schieft beim Erkalten chromsaures Chlorkalium an. PELIGOT. — Das Salz löst sich in Wasser unter schwacher Kälteerzeugung, H. ROSE; es löst sich bei 17,2° in 9,6, THOMSON, bei 18,7° in 10 Th. Wasser, MOSER. Die Lösung ist satt pomeranzengelb; die bei 8° gesättigte hat nach ANTHON 1,065 spec. Gewicht. — Nicht in Weingeist löslich.

Nach GRAHAM gibt es auch ein *dreifach-chromsaures Kali*.

C. *Kohlensaures Chromoxyd-Kali*. — Das kohlensaure Chromoxyd löst sich in wässrigem kohlensauren Kali sparsam mit blassgrün-blauer Farbe, und scheidet sich bei längerem Kochen wieder ab. Bei der Uebersättigung des salzsauren Chromoxyds mit concentrirtem kohlensauren Kali erfolgt fast keine Wiederauflösung; sie tritt nur beim Mischen verdünnterer Lösungen ein. — Die Lösung des gewässerten kohlensauren Chromoxyds in kochendem zweifach-kohlensauren Kali setzt beim Erkalten kohlensaures Chrom-

oxyd-Kali in blassgrünen Krystallschuppen ab; die in einfach-kohlensaurem Kali gibt beim Verdunsten ein pulveriges Doppelsalz. **BERLIN.**

[D. *Pyrophosphorsaures Chromoxyd-Kali.* — Nur in Lösung bekannt. Die Flüssigkeit gleicht in der Farbe genau dem schwefelsauren Nickeloxydul und wird weder durch Hydrothion, noch durch Hydrothion-Ammoniak verändert. **W.]**

E. *Dreifach-Schwefelchromkalium?* — Wässriges chromsaures Kali, mit Hydrothiongas gesättigt, wird dunkelbraun und undurchsichtig und gibt einen graugrünen Niederschlag von Anderthalb-Schwefelchrom. — Das Filtrat setzt an der Luft braunes Dreifach-Schwefelchrom ab, eben so bei Zusatz von Säuren, doch zersetzt sich dasselbe schnell noch in der Flüssigkeit. Bei der Digestion an der Luft, besonders in verdünntem Zustande, setzt es unter Bildung von chromsaurem Kali Schwefel ab. **BERZELIUS (Pogg. 8, 422).**

[F. *Schwefelsaures Chromoxydul-Kali.* — Man bringt Einfach-Chlorchrom mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali zusammen, mischt Weingeist hinzu, bis ein geringer Niederschlag erscheint, und lässt darauf das Gefäß 1 oder 2 Wochen ruhig stehen. Man erhält wohl ausgebildete Krystalle in Gestalt rhombischer Säulen. In der Luft werden sie schnell grün.

	Berechnung.		PELIGOT.	
			1	2
CrO	36,0	16,57	16,6	17,0
KO	47,2	21,73		
2 SO ³	80,0	36,83	.	37,0
6 HO	54	24,87		
KO,SO ³ + CrO,SO ³ + 6HO	217,2	100,00		

Dieses Salz scheint dieselbe Zusammensetzung, wie die zahlreichen schwefelsauren Doppelsalze der Bittererdegruppe, zu haben, und ist nach **PRÉVOSTAYE** isomorph mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Kali. **PELIGOT. W.]**

G. *Schwefelsaures Chromoxyd-Kali.* — $\text{KO},\text{SO}^3 + \text{Cr}^2\text{O}^3,3\text{SO}^3$. — a. *Wasserfrei.* — α . *Nicht durch Wasser zersetzbar.* — Man dampft die Lösung des Kalichromalauns, durch Erhitzen in die grüne Modification verwandelt, bis zur Syrupdicke ein, erwärmt nach dem Zusatz von Vitriolöl bis zu 200°, so lange noch Wasser entweicht, und befreit das unlöslich gewordene Salz vom unverändert gebliebenen und der überschüssigen Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser. — Hellgrünes Pulver. — Verliert unter der Glühhitze 5,8 Proc. Schwefelsäure, in starker Rothglühhitze alle dem Chromoxyd angehörige, worauf Wasser das schwefelsaure Kali auszieht. — Wird durch längeres Kochen mit Kalilauge zersetzt unter Abscheidung grünen Oxyds, welches sich nur bei langem Kochen mit Salzsäure löst. Ammoniak, Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wirken selbst beim Kochen weder zersetzend, noch lösend. **HERTWIG (Pogg. 56, 95).**

α ; bei 100° getrocknet.		HERTWIG.	
KO	47,2	16,43	
Cr ² O ³	80	27,85	27,325
4SO ³	160	55,72	55,516
	287,2	100,00	

[583] β . *Durch Wasser zersetzbar.* — Man erhitzt Kalichromalaun zwischen 300 und 400°, bis er alles Wasser verloren hat. — Hellgrün. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser (kaltes ist ohne Wirkung) in sich auflösendes schwefelsaures Kali und in schwefelsaures Chrom-

oxyd (II, 564, c, a), welches als ein unlösliches grünes Pulver zurückbleibt. HERTWIG.

b. *Zweifach-gewässert.* — Zuerst von FISCHER beobachtet. — Man erhält den Kalichromalaun so lange bei 200°, als er noch Wasser verliert; der Gewichtsverlust beträgt 39,522 Proc. = 22 At. — Es bleibt eine dunkelgrüne poröse Masse. — Wird durch erwärmtes wässriges Ammoniak zersetzt, welches, in kochender Salzsäure lösliches, dunkelgrünes Oxyd ausscheidet. — Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser, schneller, wenn diesem Salzsäure zugefügt wird. In der Kälte wirken Wasser und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wenigstens in einigen Tagen nicht ein. HERTWIG.

c. *Vierundzwanzigfach-gewässertes.* — *Kali-Chromalaun.* — Zuerst von MUSSIN-POUSCHKIN (*Crell Ann.* 1801, 2, 267) erhalten. — 1. Man überlässt die mit etwas Schwefelsäure übersetzte wässrige Lösung von blauem krystallischen dreifach-schwefelsauren Chromoxyd und schwefelsaurem Kali dem freiwilligen Verdunsten. BERZELIUS. — 2. Man leitet durch die wässrige Lösung von 1 At. 2fach-chromsaurem Kali und 1 At. Vitriolöl schwefligsaures Gas, so lange es verschluckt wird; unter Abkühlen, damit sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erwärmt. $KO, 2CrO^3 + SO^3 + 3SO^2 = KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3$. SCHRÖTTER (*Pogg.* 53, 326). — 3. Man fügt zu 3 Th. einer gesättigten wässrigen Lösung des einfach-chromsauren Kali's 1 Th. Vitriolöl, und setzt hierzu, nachdem sich das gefällte 2fach-chromsaure Kali wieder gelöst hat, allmählig, um zu starke Erhitzung zu vermeiden, 2 Th. Weingeist. Das Gemisch färbt sich nach einiger Zeit grün und setzt Krystalle des Alauns ab. Man löst diese durch Wasserzusatz, und lässt die Flüssigkeit in flachen Schalen freiwillig verdunsten. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen Papier getrocknet, und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, bis es nicht mehr grün, sondern violett abläuft, vom schwefelsauren Chromoxyd und 2fach-schwefelsauren Kali befreit. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 164; 16, 212). Bei Anwendung von Vitriolöl geht viel Chromoxyd in die grüne Modification über, welche keine Alaunkrystalle gibt; bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Zersetzung langsam, ohne bedeutende Erhitzung, und sämmtliches Chromoxyd krystallisirt als Alaun. BERZELIUS.

[TRAUBE (*Ann. Pharm.* 66, 165) gibt folgende verbesserte Vorschrift. 1 Th. zweifach-chromsaures Kali wird in 2 Th. Schwefelsäure und so viel Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle absetzt. Das Ganze wird allmählig in ein Gefäß mit Weingeist getragen, das, um eine zu große Temperaturerhöhung zu verhindern, mit kaltem Wasser umgeben ist. Es scheidet sich eine beträchtliche Menge Chromalaun sogleich als ein Krystallmehl aus. Die Mutterlauge wird mit $\frac{1}{2}$ ihres Gewichts Salpetersäure vermischt, wodurch die Bildung der grünen Modification verhindert wird, im Wasserbade bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes verdampft und zuletzt mit einem gleichen Gewicht Weingeist vermischt und zum Krystallisiren hingestellt. Der grösste Theil des zurückgebliebenen Chromalauns scheidet sich in Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus einer 50° warmen wässrigen Lösung gereinigt werden. W.]

Regelmässige Oktaeder; violettroth, mit rubinrother Farbe durchsichtig; luftbeständig. — Nur der unreine verwittert oberflächlich, mit grüner Färbung, wenn er überschüssiges schwefelsaures Chromoxyd, mit violetter, wenn er schwefelsaures Kali beigemengt enthält. FISCHER.

			FISCHER.
KO	47,2	9,38	9,52
Cr ² O ³	80	15,90	15,60
4SO ³	160	31,80	32,27
24HO	216	42,92	42,60
KO,SO ³ + Cr ² O ³ ,3SO ³ + 24 Aq		503,2	100,00
			99,99

[Nach JAQUELAIN enthält der Chromalaun nur 22 At. Wasser (*Compt. rend.* 24, 439). W.]

Schmilzt beim Erhitzen und geht unter Verlust von Krystallwasser in das grasgrüne Salz β über, FISCHER; hierauf zwischen 300 und 400° in das Salz α , β , HERTWIG; endlich beim Glühen in ein Pulver, welches in der Hitze lila, nach dem Erkalten gelbgrün erscheint, in kochendem Wasser und allen Säuren völlig unlöslich, nur, sehr sparsam, in Vitriolöl, daraus beim Erkalten größtentheils, bei Wasserzusatz völlig niederfallend. FISCHER. [Dies ist wohl das Salz α , α .] — Der Alaun löst sich in 6 Th. kaltem Wasser; die violette Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten den unveränderten Chromalaun anschiefen; wird sie aber auf 50 bis 75° erhitzt, so färbt sie sich grün und lässt beim Abdampfen, je nach dem Grade der Zersetzung, entweder eine grüne, glänzende, amorphe, schwer lösliche Masse, oder sie lässt schwefelsaures Kali anschiefen, während grünes schwefelsaures Chromoxyd gelöst bleibt. FISCHER. Das schwefelsaure Kali schieft nur bei großer Concentration an, und in geringer Menge. SCHRÖTTER. Die durch Kochen grün gewordene Lösung wird bei längerem Stehen wieder blau und gibt dann beim Verdunsten wieder Chromalaunkrystalle, denen nur noch wenig grünes Salz beigemengt ist, durch nochmaliges Auflösen und Hinstellen ebenfalls wieder in Chromalaun übergehend. Also wie beim blauen und grünen schwefelsauren Chromoxyd; der Chromalaun hält das blaue schwefelsaure Chromoxyd; auch gibt die Chromalaunlösung, in der Glasröhre mit einer Schicht Weingeist bedeckt, dasselbe Resultat, wie (II, 558). SCHRÖTTER.

H. Schwefel- und chrom-saures Kali. — a. Mit einfach-chromsaurem Kali. — Von französischen Fabricanten, statt des einfach-chromsauren Kali's, in den Handel gebracht. — Blassgelbe, 4- und 6-seitige Säulen, mit 4 oder 6 Flächen zugespitzt; von bitterlichem Geschmacke, auf glühenden Kohlen verknisternd. — Hält 43,3 chromsaures und 56,7 schwefelsaures Kali. — Gibt mit salpetersaurem Baryt einen Niederschlag, der sich nur zum Theil in Salpetersäure löst, während schwefelsaurer Baryt ungelöst bleibt. Löst sich sehr leicht in kaltem und in heißem Wasser, aus letzterer Lösung bei dem Erkalten krystallisirend. BOUTRON-CHARLARD (*J. Pharm.* 9, 184).

b. Mit zweifach-chromsaurem Kali. — Wendet man bei der Bereitung der Chromsäure nach FAITZSCHER (II, 548) etwas zu viel chromsaures Kali an, und löst die gefällte rothe Säure in wenig kaltem Wasser, so bleibt ein gelbes Salz, welches aus der Lösung in warmem Wasser in sternförmig-vereinigten breiten rhombischen Nadeln anschiefst. Das Salz ist gelbroth, etwas heller, als 2fach-chromsaures Kali, und schmeckt diesem ähnlich. Beim Erhitzen wird es dunkelroth, verliert wenig Wasser, und schmilzt dann zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer metallglänzenden Masse erstarrend, die an der Luft leberbraun wird. REINSCH (*J. pr. Chem.* 28, 371).

[585]

			REINSCH.
2KO	94,4	39,60	
2CrO ³	104	43,62	38,64
SO ³	40	16,78	16,21
KO,SO ³ + KO,2CrO ³		238,4	100,00

Gmelin, Chemie. B. II. 5. A.

37

1. *Chromsaures Chlorkalium*. — 1. Man kocht kurze Zeit wässriges zweifach-chromsaures Kali mit überschüssiger Salzsäure und lässt durch Erkalten krystallisiren. $\text{K}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl}, 2\text{CrO}_3 + \text{HO}$. Bei zu langem Kochen würde sich die Chromsäure mit der überschüssigen Salzsäure in Chromoxyd und Chlor zersetzen. — 2. Man fügt in wässrigen Lösungen 1 At. Chlorkalium, durch Salzsäure angesäuert, zu 2 At. Chromsäure. — 3. Man behandelt das chromsaure Chlorchrom mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium. $3\text{KCl} + 2(\text{CrCl}_3, 2\text{CrO}_3) + 6\text{HO} = 3(\text{KCl}, 2\text{CrO}_3) + 6\text{HCl}$. — Die Krystalle werden zwischen Fließpapier getrocknet.

Gerade rectanguläre Säulen von der Farbe des 2fach-chromsauren Kali's, durchsichtig, luftbeständig. — Entwickelt mit Vitriolöl Dreifach-Chlorchrom [oder vielmehr chromsaures Dreifach-Chlorchrom, wohl so: $3(\text{KCl}, 2\text{CrO}_3) + 12\text{SO}_3 = 3(\text{K}_2\text{O}, 5\text{SO}_3) + \text{CrCl}_3, 2\text{CrO}_3 + 3(\text{CrO}_3, 3\text{SO}_3)$]. — In reinem Wasser wird das Salz weiß und undurchsichtig, und löst sich zu einer Flüssigkeit auf, die sowohl bei freiwilligem Verdunsten, als in der Wärme Krystalle von 2fach-chromsaurem Kali absetzt, während Salzsäure frei wird; dagegen krystallisirt aus der Lösung in Wasser, welches Salzsäure hält, das unzersetzte chromsaure Chlorkalium. Hält das Wasser wenig Salzsäure, so schleift neben chromsaurem Chlorkalium auch 2fach-chromsaures Kali an; bei zu viel Salzsäure wird ein Theil der Chromsäure in Chromoxyd verwandelt. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 52, 267).

PELOUZE.			
K	39,2	21,95	21,88
Cl	35,4	19,82	19,41
2 CrO ₃	104	58,23	58,21
KCl, 2CrO ₃	178,6	100,00	99,50

K. *Anderthalbfuorchromkalium*. — Grünes, sehr schwer in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

L. *Zweifach-chromsaures Kali mit salpetersaurem Kali*? — Die gelbe Lösung des zweifach-chromsauren Kali's in Salpetersäure wird beim Kochen dunkelbraunroth, beim Erkalten wieder etwas heller, und lässt nach dem Verdunsten der meisten Salpetersäure eine schwarze dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen entwickelt sie noch concentrirte Salpetersäure, wird fest, und geht dann unter Entwicklung von etwas Untersalpetersäure wieder in zweifach-chromsaures Kali über. REINSCN.

Chrom und Natrium.

A. *Chromoxyd-Natron*. — Wie Chromoxyd-Kali.

Auf Platin gibt Chromoxyd mit kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme ein undurchsichtiges, nach dem Abkühlen grünes Glas. — In der äußern Flamme erhält man [586] ein dunkelgelbbraunes Glas, das beim Erkalten gelb und undurchsichtig wird.

B. *Chromsaures Natron*. — a. *Einfach*. — 1. Man glüht Chrom-eisenstein mit $\frac{1}{2}$ Th. Natronhydrat und etwas salpetersaurem Natron, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. MOSER. — 2. Man neutralisirt Chromsäure mit kohlensaurem Natron. MOSER. — 3. Man glüht 1 Th. Chromoxyd mit 2 Th. salpetersaurem Natron, und dampft die filtrirte wässrige Lösung zum Krystallisiren ab. KOPP. — X-System 2-u. 1gliedrig. Fig. 118; ohne deutlichen Blätterdurchgang; $l:t = 107^\circ 43'$; $u:u' = 80^\circ 4'$; $u:t = 130^\circ 8'$; $l:u = 101^\circ 16'$; $l:a = 133^\circ 20'$; $t:h = 100^\circ 20'$.

BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 287). Isomorph mit Glaubersalz. — Citrongelb; durchsichtig; alkalisch reagirend; von herb metallischem Geschmacke. JOHN, MOSER. — Die Krystalle verwittern sehr schnell, BROOKE; sie sind luftbeständig und werden nur in feuchter Luft etwas feucht, MOSER; sie schmelzen schon in der Wärme der Hand, werden in Weingeist durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig, und zerfließen schnell an der Luft. KOPP (*Ann. Pharm.* 42, 99). — Sie lösen sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. JOHN, MOSER. Die wässrige Lösung, über 30° abgedampft, setzt wasserfreies Salz ab. KOPP.

	Krystallisirt.		KOPP.
NaO	31,2	18,01	} 46,45
CrO ³	52	30,02	
10 HO	90	51,97	
NaO, CrO ³ + 10 Aq	173,2	100,00	100,00

b. *Zweifach*. — Hyacinthrothe, dünne, 6seitige, an den Enden zugeschärfte Säulen, noch leichter löslich, als a, und daher zuletzt anschiefend. MOSER.

Bei der Uebersättigung eines Chromoxydsalzes mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Natron erfolgt keine Wiederauflösung des gefällten kohlensauren Chromoxyds.

C. Das Chromoxyd löst sich langsam in *Borax* auf, und ertheilt ihm in der innern Löffelrohrflamme eine, besonders nach dem Erkalten lebhaft, smaragdgrüne Farbe, welche sich durch die äußere Flamme auf Platin grösstentheils in Gelbbraun verwandeln lässt, so dass bloß beim Erkalten ein Stich ins Grüne bemerklich ist. BERZELIUS.

D. Das Chromoxyd löst sich in *Phosphorsalz* sowohl in der innern, als in der äußern Löffelrohrflamme zu einem grünen Glase auf; ist dieses mit überschüssigem Oxyd gemengt, so wird es beim jedesmaligen Abkühlen, durch eine noch unerklärte Gasentwicklung, schaumig aufgetrieben, sowohl beim Schmelzen in der äußern, als in der innern Flamme, sowohl auf Platin, als auf Kohle. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Chromoxyd-Natron*. — *Natron-Chromalaun*. — Das Gemisch von 2 Th. (1 At.) zweifach-chromsaurem [587] Natron und 3 Th. (4 At.) Vitriolöl, allmählig, damit keine zu starke Erhitzung eintrete, mit Weingeist versetzt, entwickelt unter heftiger Einwirkung Aldehyd, und setzt bei längerem Stehen den Alaun als eine warzenförmige Masse ab, = NaO,SO³ + Cr²O³,3SO³ + 24 Aq. Deutliche Krystalle lassen sich nicht erhalten. — Die Masse verliert bei 100° 16 At. Wasser; sie verwittert schneller an der Luft, als der Ammoniak- oder Kali-Chromalaun, und ihre Lösung zeigt dieselben Verhältnisse. SCHRÖTTER.

F. *Chromsaures Chlornatrium*. — Zerfließlich. PELOUZE.

G. *Anderthalbfluorchromnatrium*. — Grünes, sehr schwer in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

H. *Chromsaures Natron-Kali*. — Die durch Zusammenschmelzen von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali mit 1 Th. kohlensaurem Natron erhaltene weiß-porcellanartige Masse, in kochendem Wasser gelöst, gibt beim Erkalten unter Lichtentwicklung (I, 192) gelbe Krystalle, von der Form des schwefelsauren Kali's, beim Erhitzen gleich diesem verknisternd, 36,39 Kali, 8,40 Natron und 54,40 Chromsäure haltend, also 2(KO,CrO³) + NaO,CrO³. H. ROSE (*Pogg.* 52, 585).

I. *Schwefelchromsaures Natron-Kali*. — Einfach-chromsaures Kali mit einfach-schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomen zusammengeschmolzen, lie-

fern bei raschem Abkühlen eine rissige, bröckliche Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, unter starkem Leuchten gelbe, beim Erhitzen stark verknisternde Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali's gibt. Diese halten 41,92 Kali, 9,21 Natron, 3,11 Chromsäure und 45,62 Schwefelsäure. H. ROSK.

Chrom und Lithium.

Chromsaurer Lithon. — Pomeranzenengelbe, schiefe rhombische Säulen, oder dendritische Krystallisationen. Leicht in Wasser löslich. C. G. GMELIN.

Chrom und Baryum.

Chromsaurer Baryt. — Durch Fällung des chromsauren Kali's mittelst salzsauren Baryts oder Barytwassers. Barytsalze sind bei eben so großer Verdünnung durch chromsaurer Kali fällbar, wie durch schwefelsaures. J. D. SMITH (*Phil. Mag.* J. 8, 260). — Blass citrongelbes Pulver, welches nach MOSER bei anhaltendem Glühen dunkler gelb wird. — Wird nicht durch kalte, schwierig durch heisse verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und durch wässrige schwefelsaure Alkalien selbst in der Hitze nicht, oder wenig. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 356). — Löst sich nicht in Wasser, leicht, mit rothgelber Farbe, als zweifach-chromsaurer Baryt, in Salpetersäure, Salzsäure oder überschüssiger Chromsäure, und ist daraus durch Ammoniak wieder abscheidbar.

BERZELIUS. VAUQUELIN.

BaO	76,6	59,57	59,85	57,75
CrO ³	52	40,43	40,15	42,25
BaO,CrO ³	128,6	100,00	100,00	100,00

[588]

Chrom und Strontium.

Chromsaurer Strontian. — Man fällt chromsaurer Kali durch salzsauren Strontian. — Verdünnte Lösungen geben keinen Niederschlag, J. D. SMITH; Strontianwasser fällt nicht das chromsaure Kali, DÖBEREINER. — Hellgelbes, sehr wenig in Wasser, leicht in Salz-, Salpeter- und Chrom-Säure lösliches Pulver.

Chrom und Calcium.

[A. *Chromoxyd-Kalk.* 2CaO,Cr²O³. — Man versetzt eine Lösung von 1 At. Chromalaun auf 2 At. Chlorcalcium mit Kalilauge oder Ammoniak und wäscht den Niederschlag mit Wasser. — Enthält die Lösung überschüssiges Chlorcalcium, so wird durch Kali Kalk mit ausgefällt, den man mit Zuckerlösung ausziehen kann; beim Füllen mit Ammoniak bleibt der überschüssige Kalk gelöst. — Grüner, etwas gallertartiger Niederschlag, in Wasser, Kali und Ammoniak unlöslich.

Wird durch kohlensaure Alkalien oder freie Kohlensäure allmählig zersetzt, und lässt sich daher nicht ohne Zersetzung trocknen. — Beim Erhitzen an der Luft nimmt er schon weit unter Rothglühhitze Sauerstoff auf und verwandelt sich in einfach-chromsauren Kalk. Beim Erhitzen in einer Glasröhre bildet sich ebenfalls chromsaurer Kalk, der größte Theil des Chromoxyds scheidet sich aber aus als ein graues Pulver von krystallischem Aussehen. PELOUZE (*Compt. rend.* 33, 56). L. 7

B. Chromsaurer Kalk. — Einfach-chromsaures Kali gibt mit salzsaurem Kalk einen hellgelben, allmählig zunehmenden Niederschlag. THOMSON, MOSER. Kohlensaurer Kalk zersetzt das chromsaure Kali nur theilweise unter Bildung von chromsaurem Kalk. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 229). Kalkwasser fällt nicht das chromsaure Kali. — Die durch Auflösen von Kalk in wässriger Chromsäure von VAUQUELIN erhaltenen gelblichbraunen, seidenglänzenden, leicht in Wasser löslichen Blättchen hält MOSER für ein saures Salz.

☐ **C. Chromsaures Kalk-Kali.** — a. $\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3 + \text{CaO}, \text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Man sättigt eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Aetzkalk, leitet durch die klare Flüssigkeit kohlensaures Gas und lässt zwischen 30° und 40° verdunsten. — Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung. SCHWEITZER (*J. pr. Chem.* 39, 269). **W.**]

☐ Aus der Flüssigkeit, woraus das Salz c sich abgesetzt hat, scheiden sich später citronengelbe schiefe rhombische Säulen aus, welche aus $\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3 + \text{CaO}, \text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestehen, beim Erhitzen schmelzen, beim Erkalten krystallisch erstarren und dabei in Wasser löslich bleiben. DUNCAN (*Phil. Mag. J.* 36, 109).

b. Beim Verdunsten einer in der Siedhitze mit Aetzkalk behandelten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali scheiden sich pomeranzengelbe Krystallkrusten aus, welche $3(\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3) + 7(\text{CaO}, \text{CrO}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$ zu sein scheinen. Beim Erhitzen nicht schmelzbar. DUNCAN. **L.]**

D. Chromsaures Chlorcalcium. — $\text{CaCl}_2, 2\text{CrO}_3$. — Zerfließlich. PELOUZE.

Chrom und Magnium.

☐ **A. Chromoxyd-Bittererde.** — Wird mit Bittererde gemischt bei der Zersetzung von chromsaurem Bittererde-Kali in dunklem Rothglühen erhalten. Die Bittererde wird mit verdünnter Säure ausgeschieden. — Schön braun, unlöslich in Säuren und Alkalien; besteht aus $\text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. SCHWEITZER. **W.]**

B. Chromsaure Bittererde. — Durch Auflösen der Bittererde in Chromsäure. Große, durchsichtige, pomeranzengelbe, 6seitige Säulen, die sich leicht in Wasser auflösen. VAUQUELIN. Die Krystalle sind citrongelb, haben die Form des Bittersalzes und bei 15° 1,66 spec. Gew. KOPP.

	Trocken.			Krystallisirt.		KOPP.
MgO	20	27,75	MgO	20	14,81	52,85
CrO ³	52	72,22	CrO ³	52	38,52	
			7H ₂ O	63	46,67	
MgO, CrO ³	72	100,00	+ 7 Aq	135	100,00	100,00

C. Chromsaures Chlormagnium. — $\text{MgCl}_2, 2\text{CrO}_3$. — Zerfließlich. — PELOUZE.

☐ **D. Chromsaures Bittererde-Kali.** — $\text{K}_2\text{O}, \text{CrO}_3 + \text{MgO}, \text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Man digerirt mäßig verdünnte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Magnesia alba und verdampft die klare Lösung zur Krystallhaut. — Schöne gelbe Krystalle des 2 und 1 gliedrigen X-Systems, denen des Gypses ähnlich. Wird beim Erhitzen pomeranzengelb und schmilzt bei angehendem Rothglühen unter Sauerstoffentwicklung,

die Verbindung A lassend. ANTHON, BUCHNER (*Repert.* 34, 248). SCHWEITZER, THOMSON (*Phil. Trans.* 1827, 224). W.]

Chrom und Cerium.

Chromsaures Ceriumoxydul. — a. *Einfach.* — Kohlensaures Ceroxydul löst sich reichlich in wässriger Chromsäure; die gelbe, herb-schmeckende Auflösung lässt nach einiger Zeit einfach-chromsaures Ceroxydul als ein gelbes Pulver fallen. JOHN. — b. *Zweifach.* — Die Lösung, welche das einfach-saure Salz absetzte, gibt beim Abdampfen einige kleine, röthliche Krystalle in einer nicht krystallisirten Masse. JOHN. Kleine, rothe, durchsichtige, in Wasser lösliche Säulen. BERZELIUS.

Chrom und Yttrium.

Chromsaure Yttererde. — a. *Basisch.* — Wässrige Chromsäure, mit kohlensaurer Yttererde gesättigt, gibt eine [589] braune Lösung, die nach einiger Zeit das basische Salz als braunes Pulver absetzt; beim Kochen der Flüssigkeit fällt noch mehr nieder, mit etwas hellerer Farbe, während einfach-saures Salz gelöst bleibt. BERLIN.

b. *Einfach.* — Durch Abdampfen der Lösung von kohlensaurer Yttererde in wässriger Chromsäure erhält man pomeranzengelbe, dendritische Krystalle, neutral gegen Pflanzenfarben, von herbem und stechendem Geschmack, leicht in Wasser löslich. JOHN. Die von Salz a abgegossene Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten theils gelbbraune, zerfließliche Nadeln, theils einen braunen Ueberzug. BERLIN.

Chrom und Glycium.

Chromsaure Süßerde. — a. *Einfach.* — Gelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Saure.* — Die gelbe Lösung liefert einen gummiartigen, nicht krystallischen Rückstand. JOHN, BERZELIUS.

Chrom und Aluminium.

Chromsaure Alaunerde. — a. *Basisch.* — Die Lösung von c, mit einfach-chromsaurem Kali gemischt, verwandelt dieses in 2fach-saures und lässt ein basisches Salz fallen, welches jedoch bei längerem Aus-süßen völlig in Alaunerdehydrat und sich lösendes Salz b zerfällt. MAUS.

[b. *Einfach.* — Man versetzt Alaunlösung mit chromsaurem Kali. Flockiger gelber, in überschüssiger Alaunlösung leicht löslicher Niederschlag.

	Berechnung.		
CrO ³	51	30,72	32,36
Al ² O ³	52	31,32	31,25
HO	63	37,96	36,39
Al ² O ³ , CrO ³ + 7 HO	166	100,00	100,00 L.]

c. *Saure.* — Durch Sättigung der wässrigen Chromsäure mit Alaunerdehydrat und Abdampfen erhält man eine harzähuliche Masse, in ihren Verhältnissen dem vierfach-chromsauren Eisenoxyd ähnlich, und daher wohl von derselben Zusammensetzung = Al²O³, 4CrO³. MAUS (*Pogg.* 11, 81).

Chrom und Thorium.

Chromsaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität. — Hellgelber flockiger Niederschlag, in überschüssiger Chromsäure zu einem sauren Salze löslich. BERZELIUS.

Chrom und Silicium.

A. Chromsaure Kieselerde? — Nach GONON bildet die wässrige Chromsäure beim Abdampfen mit Kieselerdehydrat ein rothgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches die Hitze des Porcellanofens ohne Zersetzung aushält. — Nach QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 16, 131; auch *N. Tr.* 22, 1, 254) löst die Chromsäure wenig Kieselerdehydrat auf, und setzt es beim Abdampfen wieder ab, durch Waschen völlig von der Chromsäure zu befreien.

B. Fluor-Siliciumchrom und flusssaures Kieselerde-Chromoxyd. — Die Lösung des Chromoxyds in Kieselflussssäure gibt beim Abdampfen eine grüne, durchsichtige, nicht krystallische, an der Luft zerfließende Masse, welche, wenn [590] sie überschüssige Säure enthält, in der Hitze gleich Alaun aufschwillt, dann an der Luft wieder zerfließt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 201).

C. Chromsaures Kali schmilzt mit Glas zu einem durchsichtigen, smaragdgrünen Glase zusammen. Chromoxyd löst sich nicht im Glase auf, und macht es nur trübe. NASSE.

Chrom und Scheel.

Scheelsaures Chromoxyd. — Grüner Niederschlag.

Die Lösung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums gibt mit einem Chromoxydsalze einen geringen grünbraunen Niederschlag; hiernach ist die Verbindung des Dreifach-Schwefelscheels mit Anderthalb-Schwefelchrom ziemlich leicht löslich. BERZELIUS.

Chrom und Molybdän.

Chromsaures Kali schlägt aus salzsaurem Molybdänoxydul basisch-chromsaures Molybdänoxyd nieder, während salzsaures Chromoxyd in der Flüssigkeit bleibt. BERZELIUS.

A. Chromsaures Molybdänoxyd. — a. *Basisch.* — Wird aus b oder c durch Ammoniak gefällt. — Graugelbe, nicht in Wasser lösliche Flocken. — b. *Zweifach.* — Die hellgelbe wässrige Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten weiße oder blassgelbe Krystallschuppen, oder efflorescirende Nadeln; nach völligem Trocknen weifs. — c. *Saures.* — Die braune wässrige Lösung trocknet zu einer braunen, nicht krystallischen, gleichsam verwitterten Salzmasse ein, wieder unverändert in Wasser löslich. BERZELIUS.

B. Chromsaure Molybdänsäure. — Wässrige Chromsäure löst in der Siedhitze die Molybdänsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche bei Ueberschuss der Molybdänsäure zu einer gelben, durchsichtigen Gallerte gesteht. Die filtrirte Lösung liefert beim Abdampfen einen gelbbraunen, durchsichtigen, nicht krystallischen Firniss. Wasser zersetzt denselben in einen sich zuerst lösenden braunen Theil, und in ein blassgelbes Pulver, welches sich dann in gröfseren Wassermengen ebenfalls löst. BERZELIUS (*Pogg.* 6, 384).

C. Molybdänsaures Chromoxyd. — Molybdänsaures Ammoniak

gibt mit salzsaurem Chromoxyd einen äpfelgrünen Niederschlag, MOSER; in überschüssigem molybdänsauren Ammoniak löslich, BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelchrom.* — $\text{Cr}^2\text{S}^3, 3\text{MoS}^3$. — Dreifach-Schwefelmolybdänkalium gibt mit Chromoxydsalzen einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen etwas grünlichen Niederschlag.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefelchrom.* — $\text{Cr}^2\text{S}^3, 3\text{MoS}^4$. — Vierfach-Schwefelmolybdänkalium fällt die Chromoxydsalze dunkelroth. BERZELIUS.

[591]

Chrom und Vanad.

Chromsaures Vanadoxyd. — Die braungelbe Lösung des Vanadoxydhydrats in wässriger Chromsäure lässt beim Verdunsten einen glänzenden, dunkelbraunen Firniss, nur noch theilweise in Wasser löslich, zu einer gelben Flüssigkeit, mit welcher Hydrothion einen blassgrünen Niederschlag erzeugt. BERZELIUS.

Fernere Verbindung. Mit Eisen.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

U R A N.

- KLAPROTH. Dessen *Beitr.* 2, 197; auch *Crell Ann.* 1789, 2, 387.
 RICHTER. Uraniumkönig. *N. Gegenst. d. Chem.* 1, 1; 9, 36. — *Uranoxyd. A. Gehl.* 4, 402.
 BUCHOLZ. *Beiträge* 1, 62; *A. Gehl.* 4, 17 u. 134.
 LECANU et SERBAT. *J. Pharm.* 9, 141; auch *Schw.* 44, 35.
 LAUGIER. *J. Pharm.* 9, 145; auch *Schw.* 44, 40.
 LECANU. *J. Pharm.* 11, 279.
 LAUGIER u. BOUDET. *J. Pharm.* 11, 286.
 ARFVEDSON. *Pogg.* 1, 245; auch *Schw.* 44, 8.
 BERZELIUS. *Pogg.* 1, 359; auch *Schw.* 44, 191. — *Jahresber.* 22, 116.
 BRANDE. *Quart. J. of. Sc.* 14, 86; auch *Schw.* 44, 1.
 PELIGOT. *Compt. rend.* 1841, 735; auch *J. pr. Chem.* 23, 494. — *J. Pharm.* 27, 525; auch *Ann. Pharm.* 41, 141; auch *J. pr. Chem.* 24, 442. — *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 5; auch *Ann. Pharm.* 43, 255.
 EBELMEN. *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 189; auch *Ann. Pharm.* 43, 286; auch *J. pr. Chem.* 27, 385.
 RAMMELSBERG. *Pogg.* 55, 318; 56, 125; 59, 1.
 WERTHEIM. *J. pr. Chem.* 29, 209.

Uranium, Urane.

Geschichte. KLAUTHROTH entdeckte 1789 in der Pechblende und dem Uranlimmer ein Metalloxyd, dessen Metall er Uran nannte. Man hielt bis dahin das durch Weissglühen des grünen Oxyds (U^3O^4) mit Kohle, und auf andere Weisen erhaltene Oxydul (UO) für das regulinische Metall, und bestimmte hiernach sein Atomgewicht. PELIGOT deckte 1841 diesen Irrthum auf, wodurch das Atomge-

wicht auf weniger als $\frac{1}{3}$ seiner früheren Gröfse reducirt wurde, und stellte das reine Metall dar.

Vorkommen. In geringer Menge, als unreines Oxyd-Oxydul (Pechblende); als Oxydhydrat (Uranocher); als schwefelsaures Uranoxydul; als basisch schwefelsaures Uranoxyd; als phosphorsaures Uranoxyd-Kalk und als phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd (Uranglimmer); als tantalisaures Uranoxydul (Uranotantal), G. Rosk (Pogg. 48, 555); und in kleiner Menge im Ytterotantalit, besonders im gelben, und im Euxenit.

[592] *Darstellung.* Man bringt, möglichst schnell, um das Anziehen von Wasser zu vermeiden, in einen kleinen Platintiegel ein höchstens 10 Grammen betragendes Gemenge von 1 Th. Kalium und 2 Th. Einfach-Chloruran, bindet den Deckel mit Draht fest, und erhitzt über der Weingeistlampe. Die Zersetzung erfolgt unter Erglühen des Tiegels und Herausschleudern eines Theils der Masse. Um daher nicht vom brennenden Kalium verletzt zu werden, thut man gut, den Tiegel vor dem Erhitzen in einen gröfseren zu setzen. Nach erfolgter Einwirkung bringt man die Lampe wieder unter den Tiegel, und erhitzt ihn noch heftig, um das übrige Kalium zu verflüchtigen und durch Schmelzung des Chlorkaliums dem Uran mehr Zusammenhang zu ertheilen. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei entwickelt sich Wasserstoffgas, entweder vom übrigen Kalium oder, wenn das Kalium unvollständig gewirkt hatte, von Dreiviertel-Chloruran herrührend. Das Metall wird mit Wasser gewaschen. PELIGOT. — CLARKE erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Pechuran und aus Kupferuranglimmer ein stahlgraues Metall, kaum von der härtesten Feile angreifbar, nicht magnetisch.

Eigenschaften. Theils schwarzes Pulver, theils an den Wandungen des Tiegels zu silberglänzenden Blättern und Faden zusammengescheifst, die gefeilt werden können und etwas ductil zu sein scheinen. PELIGOT.

[BERZELIUS nimmt zwei allotropische Zustände des Urans an (wie beim Silicium u. s. w.) U α , aus Chloruran mittelst Kalium erhalten, ist einer der am leichtesten verbrennlichen Körper und löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff. U β , nach RICHTER durch Reduction von Uranoxyd mit trockenem Ochsenblut in der Hitze erhalten, wird von Salzsäure nicht angegriffen, löst sich aber in Königswasser. Diese beiden Modificationen finden sich wieder in dem löslichen und unlöslichen Uranoxydul. W.]

Atomgewicht des Urans: 59,43 EBELMEN, — 59,71 WERTHEIM, — 60 PELIGOT, RAMMELSBURG, — 64,2 BERZELIUS.

Verbindungen des Urans.

Uran und Sauerstoff.

Das Metall hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; bei schwachem Erhitzen verbrennt es mit lebhaftem weifsen Lichtglanze und unter Aufschwellen zu Oxydoxydul. Auf Papier erhitzt, entzündet es sich, bevor dieses verbrennt; in die Flamme gestreut, verbrennt es in glänzenden Funken. Es zersetzt nicht das kalte Wasser; in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffgasentwicklung als Oxydul. PELIGOT.

A. Uransuboxyd? U³O³.

Fällt man die wässrige Lösung des Dreiviertel-Chlorurans mit Ammoniak, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher vielleicht [das Hydrat von] U³O³ ist, und sich in einigen Augenblicken unter [593] Entwicklung von Was-

serstoffgas in ein sauerstoffreicheres grüngelbes Suboxyd [-Hydrat] verwandelt. Dieses, der Luft dargeboten, geht zuerst in braunes Oxydul-Hydrat, dann in gelbes Uranoxyd-Ammoniak über. PELIGOT.

B. Uranoxydul. UO .

Sonst für das metallische Uran gehalten.

Darstellung. 1. Das Oxyd-Oxydul wird mit $\frac{1}{20}$ Kohlenpulver dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. BUCHOLZ. — RICHTER bediente sich des Rinderbluts, KLAPROTH des Oels als desoxydirenden Mittels. — 2. Man glüht klee-saures Uranoxyd für sich bei abgehaltener Luft. BERZELIUS. — Nach PELIGOT erhält man das Oxydul am reinsten, wenn man klee-saures Uranoxyd in einer strengflüssigen Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas bis zum Glühen erhitzt; die Einwirkung ist so heftig, dass man den Zutritt des Wasserstoffgases einige Zeit verringern muss, damit die Masse nicht fortgeschleudert wird. Zuerst entsteht das schwarze Oxyd $U^{10}O^5$, dann das braune Oxydul UO . Nach beendigter Reduction schmelzt man die mit Wasserstoffgas gefüllte Röhre an beiden Enden zu. — Das so erhaltene Oxydul hält Kohle beige-mengt, und lässt beim Auflösen in Salpetersäure schwarzbraune Flocken. RAMMELSBERG. — 3. Man leitet über feingepulvertes und geglühtes, in einer Glas- oder Porcellan-Röhre glühendes Uranoxyd-Oxydul durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas, welches die Reduction in wenigen Minuten unter Erglühen bewirkt. ARFVEDSON, LECANU. — Ist das Oxyd-oxydul dicht, z. B. durch Glühen von salpetersaurem Oxyd erhalten, so muss es in der Röhre öfters geschüttelt werden, wenn es völlig zu Oxydul reducirt werden soll. RAMMELSBERG. — 4. Man leitet auf dieselbe Weise Wasserstoffgas über glühendes Chloruranoxydul-Kalium, wobei sich Salzsäure erzeugt, und entfernt das Chlorkalium und unzersetzte Salz durch Wasser. ARFVEDSON. — Man kann auch das Chlor-Uranoxydul-Kalium, oder, was dasselbe ist, die zur Trockne abgedampfte Lösung des Uranoxyd-Kali's in Salzsäure für sich glühen. PELIGOT. — 5. Man versetzt die Lösung des Uranoxyd-Ammoniaks in Salzsäure mit überschüssigem Salmiak und ungefähr gleichviel Kochsalz, und glüht das zur Trockne abgedampfte Gemisch im bedeckten Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiaks und bis zum Schmelzen des Kochsalzes, welches den Luftzutritt abhält. Aus der erkalteten Masse zieht kaltes Wasser das Kochsalz, und das Uran bleibt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 345).

Eigenschaften. Nach (1) eisengrau; erdig; erscheint unter dem Mikroskop aus feinen, schwach metallglänzenden Nadeln zusammengesetzt, BUCHOLZ; von 6,14 KLAPROTH, 6,94 RICHTER, 9,0 BUCHOLZ spec. Gew.; höchst strengflüssig, BUCHOLZ. — Nach (2) zimtbraunes Pulver, PELIGOT; kupferrothes, metallglänzendes Krystallpulver von 10,15 spec. Gew. EBELMEN. Dasselbe, an der Luft oxydirt, und wieder durch Wasserstoffgas reducirt, erscheint dunkelroth, nicht mehr metallglänzend. EBELMEN. — Nach (3) leberbraunes Pulver, ARFVEDSON; schwarzes Pulver, LAUGIER, BOUDET. — Nach (4) metallglänzendes Pulver, sich unter dem Mikroskop aus lauter regelmässigen Oktaedern zusammengesetzt zeigend, welche starken Metallglanz haben, aber an den Kanten ein wenig mit rothbrauner Farbe durchscheinend sind, und ein rothbraunes Pulver geben. ARFVEDSON. — Nach (5) schwarzes Krystallpulver. WÖHLER. — Metallglänzende Krystallschuppen. PELIGOT.

[594]

Berechnung nach PELIGOT.

U	60	88,24
O	8	11,76
UO	68	100,00

$$(UO = 802,49 + 100 = 902,49. \text{ BERZELIUS.})$$

Dass dieses Oxydul kein Metall ist, sondern auch Sauerstoff hält, ergibt sich aus Folgendem: Glüht man in einer Porcellanröhre heftig ein Gemenge von Uranoxydul und Kienrufs in einem Strom von Wasserstoffgas, bis sich kein Wasser mehr erzeugt, so hält der Rückstand nicht Metall, sondern Oxydul; denn beim Hindurchleiten von Chlor erhält man neben sich sublimirendem Einfach-Chloruran kohlensaures und Kohlenoxyd-Gas. Eben so liefert das nach (4) dargestellte Uranoxydul beim Glühen in Chlorgas Chloruran, Kohlensäure und Kohlenoxyd. PELIGOT. — Kallum entzleitet bei einer Hitze, bei der es verdampft, dem Uranoxydul keinen Sauerstoff. PLANTAMOUR (*J. pr. Chem.* 23, 230). — Salzsäures Gas, über das glühende Oxydul geleitet, verändert es nicht, aufser dass es ihm die Fähigkeit benimmt, sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu entzünden. PELIGOT. — PELIGOT betrachtet das Uranoxydul in einigen Verbindungen als ein zusammengesetztes Metall = U^2O^2 , welches, obwohl Sauerstoff haltend, dennoch die Stelle eines Metalls vertritt, und unterscheidet es vom reinen Uran, welches er *Uranium* nennt, als *Urane* oder *Uranyle*. Obwohl manche Verbindungen zu Gunsten dieser Ansicht sprechen (s. Uranoxydsalze, Chlor-Uranoxydul und Chlor-Uranoxydul-Kallum), so ist man doch zu ihrer Annahme noch nicht genöthigt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Uranoxydulhydrat.* — Ammoniak, Kali oder Natron fällen aus den Uranoxydulsalzen, z. B. aus salzsäurem Uranoxydul, gallertartige, rothbraune Flocken, welche beim Aufkochen der Flüssigkeit, wohl durch Wasserverlust, schwarz und dichter werden. Der Niederschlag, durch wiederholtes Kochen mit Wasser von allem anhängenden Ammoniak befreit, bleibt an der Luft braun; ist er aber blofs mit kaltem Wasser gewaschen, so hält er noch Ammoniak, und verwandelt sich an der Luft in gelbes Uranoxyd-Ammoniak. PELIGOT.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydulsalzen.* — Das durch Glühen erhaltene Oxydul löst sich nicht in kalter oder kochender verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, aber in Vitriolöl. Das Hydrat löst sich leicht. Die grüne Lösung gibt beim Abdampfen grüne und grünweifse Salze. Die gelösten Uranoxydulsalze verwandeln sich in Oxydsalze durch Aussetzen an die Luft, durch Salpetersäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und durch Gold- oder Silber-Salze unter Fällung dieser Metalle. Alkalien, auch kohlensaurer Kalk, fällen aus ihnen rothbraunes gallertartiges Hydrat. PELIGOT. Kohlensäure Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlensäure einen grünen Niederschlag (in überschüssigem kohlensauren Alkali, besonders in kohlensaurem Ammoniak mit grüner Farbe löslich), welcher nach dem Auswaschen und Trocknen Oxydulhydrat ist. RAMMELBERG.

[595]

C. Schwarzes Uranoxyd-Oxydul. U^4O^5 .

Bleibt beim heftigen Glühen des grünen Uranoxyd-Oxyduls, oder des salpetersauren Uranoxyds zurück. Damit es beim Erkalten nicht wieder Sauerstoff anziehe und zu grünem Oxydoxydul werde, stellt man den glühenden Tiegel, gut verschlossen, auf eine dicke Metallplatte, die ihn rasch abkühlt. — Wird, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, unter Verlust von 3 Proc. Sauerstoff zu Oxydul. [$U^4O^5 - O = 4UO$; $280 : 8 = 100 : 2,86$]. — Löst sich in Säuren zu einem Gemisch von Oxydul- und Oxyd-Salz. PELIGOT. — EKLIMEN betrachtet dieses Oxyd als ein blofses Gemenge von UO und U^3O^4 . — Auch nach RAMMELBERG.

BERGS Versuchen (Pogg. 59, 5) ist das Dasein eines besonderen schwarzen Oxydoxyduls zu bezweifeln. Das durch heftiges Glühen des salpetersauren Oxyds erhaltene Oxydoxydul nahm bei schwachem Glühen an der Luft theils gar nicht, theils nur um 0,04 Proc. an Gewicht zu; an der Luft gellnde geglühtes Oxyd verlor beim heftigen Glühen im Windofen nur 0,09 Proc. [Wahrscheinlich wirkt beim Glühen im Windofen das Kohlenoxyd ein wenig desoxydierend.]

Berechnung nach PELIGOT.			Oder:		
4U	240	85,71	2UO	136	48,57
5O	40	14,29	U ² O ³	144	51,43
U ⁴ O ⁵	280	100,00	2UO, U ² O ³	280	100,00

D. Grünes Uranoxyd - Oxydul. U³O⁴.

Das ehemalige *Uranoxydul*. — Findet sich unrein als *Pechblende*. — *Bildung*. — 1. Durch Verbrennen des Metalls (II, 585). — 2. Durch Verbrennen des Oxyduls. Das nach (2) bereitete (II, 586) entzündet sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und verwandelt sich unter fortschreitendem schwachen Glimmen in schwarzes Oxydoxydul, welches bei längerem Erhitzen grün wird. PELIGOT. — Diese pyrophorische Eigenschaft des in einem Strom Wasserstoffgas erhitzten kleeausuren Oxyds scheint vom absorbirten Wasserstoffgas herzurühren; denn beim Verbrennen des so erhaltenen Oxyduls in einem Strom Sauerstoffgas erhält man immer ein wenig Wasser. RAMMELSBERG. Das nach (2) erhaltene Oxydul, längere Zeit zwischen 150 und 200° erhalten, wird ohne Feuerentwicklung zuerst schwarz, dann nach völliger Sättigung mit Sauerstoff in 12 bis 15 Stunden grün. EBELMEN. Das nach (1), (3) oder (5) bereitete, cohärentere Oxydul entzündet sich erst bei anfangendem Glühen, und verglimmt gleich einer Kohle unter Aufschwellen zu Oxydoxydul, BUCHOLZ, ARFVEDSON, LECANU, PELIGOT. Hierbei nehmen 100 Th. Oxydul nach ARFVEDSON 3,695 bis 3,73, nach EBELMEN 3,91, nach PELIGOT 4,0 Sauerstoff auf. $[3UO + O = U^{3}O^{4}; 204 : 8 = 100 : 3,92]$. Im Knallgasgebläse verbrennt das Oxydul mit Funksprühen. CLARKE. — 3. Bei schwachem Glühen des Oxyds. — Ueberhaupt entsteht das grüne Oxydoxydul, wenn irgend eine andere Oxydationsstufe oder das Metall einige Zeit an der Luft in schwachem Glühen erhalten wird, während bei heftigem Glühen schwarzes Oxydoxydul entsteht. PELIGOT. — 4. Das Uranoxydul, in Wasserdampf rothgeglüht, zersetzt ihn langsam unter Bildung von Oxydoxydul. REGNAULT (Ann. Chim. Phys. 62, 358).

Darstellung. Aus der Pechblende, welche neben 40 bis 95 Proc. Uranoxyd-Oxydul enthalten kann: Schwefel, Selen, Phosphorsäure, Kalk, Blütheerde, Alaunerde, Kieselerde, Vanad, Mangan, Arsen, Wismuth, Antimon, Zinn, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber. — 1. Man löst die gepulverte Pechblende in erwärmter Salpetersalzsäure, [596] entfernt nach völlig eingetretener Einwirkung die überschüssige Säure durch Abdampfen, behandelt den Rückstand mit wenig Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtrirt vom Schwefel und der Kieselerde (so wie vom Chlorblei und Chlorsilber, WITTSTEIN) ab, schlägt aus dem Filtrat durch Hydrothion das Arsen, Blei und Kupfer (so wie auch Wismuth und Zinn, WITTSTEIN) nieder, filtrirt, kocht unter Zusatz von Salpetersäure, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, und übersättigt die Flüssigkeit mit viel kohlensaurem Ammoniak, welches das Eisenoxyd, etwa vorhandenen Kalk, so wie das meiste Kobalt- und Zink-Oxyd fällt, dagegen das Uranoxyd nebst etwas Kobalt- und Zink-Oxyd löst. [Aus dem Filtrat setzen sich oft Krystalle von kohlensaurem Kalk ab.] Man kocht das Filtrat so lange, als kohlensaures Ammoniak entweicht, wobei die 3 Metalloxyde niederfallen, bis auf etwas, die Flüssigkeit rothfärbendes Kobaltoxyd, wäscht den Niederschlag auf einem Filter aus, trocknet und glüht

ihn dann, bis seine gelbe Farbe in Schwarzgrün übergeht; endlich behandelt man das so erhaltene Gemenge von Uranoxyd-Oxydul und von Uranoxyd-Zinkoxyd und Uranoxyd-Kobaltoxyd mehrere Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure, welche die 2 Verbindungen des Uranoxyds löst und das reine Uranoxyd-Oxydul zurücklässt. ARFVEDSON. — WITTSTEIN (*Repert.* 63, 231) fällt die mit Salpetersäure gekochte Flüssigkeit, statt mit kohlen saurem, mit ätzendem Ammoniak, welches Kalk, Bittererde und Zinkoxyd gelöst lässt, wäscht den Niederschlag bei abgehaltener Luft durch Decanthiren aus, erhitzt ihn in einer verschlossenen Flasche mit Wasser und halb so viel kohlen saurem Ammoniak, als man Pechblende anwandte, filtrirt heifs, behandelt den Rückstand nochmals mit kohlen saurem Ammoniak, dampft das Filtrat ab, und erhält durch Erhitzen des Rückstandes Uranoxyd, jedoch etwas Eisenoxyd haltend. — PRASOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, 202) kocht die mit Salpetersäure behandelte Flüssigkeit mit Kupferoxyd oder Bleioxyd, welches das Uranoxyd und Eisenoxyd fällt, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, kocht die Lösung mit Quecksilberoxyd, welches blofs das Eisenoxyd fällt, und entfernt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate durch Hydrothion das Quecksilber und Kupfer, so bleibt blofs noch das Uran in der Lösung.

2. Man befreit die gepulverte Pechblende durch Schlämmen von den leichteren thonigen Beimengungen, röstet sie etwa, um Salpetersäure zu sparen, löst sie in dieser Säure, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, filtrirt die Lösung von dem ziegelrothen Gemenge von Eisenoxyd, arsensaurem Eisenoxyd und schwefelsauren Bleioxyd ab, dampft die grüngelbe Lösung auf wenig ab, lässt sie zum Krystallisiren abkühlen, lässt das strahlig angeschossene salpetersaure Uranoxyd auf einem Glastrichter abtröpfeln und wäscht es mit wenig kaltem Wasser. Da dieses etwas Uransalz löst, so dient es bei einer neuen Operation zum Auflösen der zum erstenmal abgedampften salpetersauren Lösung der Pechblende. Hierauf bringt man das an der Luft getrocknete salpetersaure Uranoxyd in eine weithalsige Flasche, welche Aether hält, [597] worin es sich sogleich löst, lässt die gelbe Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Auflösen in heifsem Wasser und Krystallisiren. Durch Glühen werden sie in Uranoxyd-Oxydul verwandelt. Aus den erhaltenen Mutterlaugen fällt man nach der Verdünnung mit Wasser durch Hydrothion das Arsen, Blei und Kupfer; beim Abdampfen des Filtrats zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser bleibt Eisenoxyd, und die Lösung liefert wieder Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd. PELIGOT.

3. EBELMEN befreit durch Digestion mit verdünnter Salzsäure die Pechblende vom beigemengten kohlen sauren Kalk, Bittererde, Manganoxydul und Kupferoxyd, wäscht sie mit kochendem Wasser, glüht sie heftig, mit Kohle gemengt, wodurch ein Theil des Schwefels und Arsens entfernt wird, zieht aus der erkalteten Masse durch concentrirte Salzsäure Blei, Eisen und etwas Kupfer (ohne alles Uran) aus, wäscht mit viel Wasser, und röstet, um den übrigen Schwefel und einen Theil des Arsens zu entfernen. Hierauf behandelt er die Masse mit Salpetersäure, welche Quarzsand und Eisenoxyd ungelöst lässt, dampft die, Alaunerde, Uran, Arsen, Blei, Eisen, Kupfer und sogar Antimon haltende Lösung fast bis zur Trockne ab, löst den Rückstand wieder in kochendem Wasser, wobei das meiste Eisen und Arsen als arsensaures Eisenoxyd zurückbleibt, kocht das Filtrat mit schwefliger Säure, fällt den Rest des Arsens nebst Kupfer und Blei [und Antimon] durch Hydro-

thion, dampft das bloß noch Uranoxyd und etwas Eisenoxyd und Alaunerde haltende Filtrat ab, löst in Wasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, und reinigt das salpetersaure Uranoxyd durch mehrmaliges Krystallisiren. — Aus den hierbei fallenden Mutterlaugen schlägt man durch behutsamen, schwachen Zusatz von Ammoniak das Eisenoxyd mit der Alaunerde nieder, dann aus dem Filtrat durch überschüssiges Ammoniak das Uranoxyd, welches dann gegläht, dann durch kalte, mäßig starke Salzsäure von etwa beigemengtem Kalk, Bittererde und Manganoxydul befreit, gewaschen, in Salpetersäure gelöst, und als salpetersaures Uranoxyd zum Krystallisiren gebracht wird. — Will man das erhaltene krystallisirte salpetersaure Uranoxyd in absolut reinen Zustand überführen, so löst man es in wenig Wasser, fügt hierzu eine heisse concentrirte Lösung der Kleesäure, wäscht das gefällte kleesaure Uranoxyd in kochendem Wasser, verwandelt es durch Glühen im bedeckten Platinblech in Uranoxydul, digerirt dieses einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, wäscht es mit Wasser, löst es in Salpetersäure, stellt aus der Lösung Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd dar, fällt dessen Lösung wieder, wie oben, durch Kleesäure, wäscht den Niederschlag wieder mit heissem Wasser, und glüht ihn an der Luft. EBELMEN. — Man löst das Pechuran in warmer verdünnter Salpetersäure, befreit das Filtrat durch Hydrothiongas vom Arsen, Blei und Kupfer, dampft das Filtrat zur Trockne ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, welches Mangan-, Eisen- und Kobalt-Oxyd ungelöst läßt, und reinigt das gelöste salpetersaure Uranoxyd durch Umkrystallisiren. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 210).

4. Man glüht 1 Th. Pechblende mit $\frac{1}{2}$ Th. Salpeter (dies ist nach LAUGIER für die völlige Oxydation des Urans zu [598] wenig, es muss 1 bis $1\frac{1}{2}$ Salpeter sein), innig gemengt, in einem Tiegel unter öfterem Umrühren 20 Minuten lang, wäscht die Masse durch wiederholtes Decanthiren mit Wasser aus, welches das Kieselerdekali aufnimmt, behandelt das nicht Gelöste mit überschüssiger concentrirter reiner Salpetersäure, welche das meiste Eisenoxyd zurückläßt, gießt die Flüssigkeit hiervon ab, dampft sie fast bis zur Trockne ab, mischt den grünlichen Rückstand mit Wasser, welches Eisenoxyd abscheidet, dem man durch Salpetersäure das noch beigemischte Uranoxyd zu entziehen sucht, filtrirt, dampft wieder zur Trockne ab, um das übrige salpetersaure Eisenoxyd zu zersetzen, und löst wieder in Wasser, dem, wofern sich nicht alles Uranoxyd lösen will, etwas Salpetersäure zugefügt wird. Endlich versetzt man das Filtrat, welches Uranoxyd, Bleioxyd und Kalk hält, mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, bis der anfangs gelbe Niederschlag weiß geworden ist, filtrirt vom kohlensauren Kalk und Bleioxyd ab, kocht und dampft zur Abscheidung sämmtlichen Uranoxyds bis zur Trockne ab und calcinirt. LECANU u. SERBAT. — Es ist besser, bloß zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit Wasser zu behandeln. Dieses löst das salpetersaure Ammoniak, frei von Uranoxyd, während kohlensaures Uranoxyd ungelöst bleibt. LAUGIER. — Das kohlensaure Ammoniak hat den Vorzug vor dem kohlensauren Kali oder Natron, dass ersteres nicht das Bleioxyd löst. LECANU u. SERBAT. — QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 15, 494), der übrigens ARFVEDSONS Weise befolgt, ersetzt das kohlensaure Ammoniak seiner Kostbarkeit wegen durch Salmiak mit kohlensaurem Kali oder Natron, womit wohl wenig gewonnen werden dürfte.

5. Man fügt zu 8 Th. sehr fein gepulverter Pechblende in einem geräumigen Gefäße unter tüchtigem Umrühren mit einem eisernen Pistill nach und nach 9 bis 10 Th. Vitriolöl, wobei die Masse stark aufschäumt und klumptig und hart wird, stellt das Gemenge einige Tage lang unter öfterem Umrühren an einen warmen Ort, wobei es durch Anziehung

von Wasser dünner und grauweiß wird, bringt es in einem gusseisernen Kessel zur Trockne, zerstößt die Masse, erhitzt sie dann unter beständigem Umrühren stärker, so lange noch überschüssige Schwefelsäure verdampft, und bis sie schmutzig rothgelb geworden ist. Nach dem Erkalten kocht man sie wiederholt mit Wasser aus, sättigt das grün-gelbe Filtrat mit Hydrothion, wovon man wenig braucht, weil der gröfsere Theil der hierdurch fällbaren Metalle im unlöslichen Rückstande bleibt, filtrirt, verjagt das Hydrothion durch Kochen, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlage ab, kocht das Filtrat, um das Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln, einige Zeit mit etwas Salpetersäure, übersättigt es nach dem Erkalten mit verdünntem kohlensauren Ammoniak, stellt es längere Zeit unter öfterem Umrühren hin, filtrirt, kocht bis zum Niederfallen des kohlensauren Uranoxyds, und wäscht [599] dieses aus. Das Filtrat liefert durch Abdampfen schwefelsaures Ammoniak. — Auch kann man 1 Th. gepulverte Pechblende mit 3 Th. zweifach-schwefelsaurem Natron (wie es als Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter bleibt) bis zu ruhigem Fluss schmelzen, die grüngelbe Masse nach dem Zerstossen mit kochendem Wasser auslaugen und das Filtrat, wie oben, mit Hydrothion, Salpetersäure und kohlensaurem Ammoniak behandeln. WERNER (*J. pr. Chem.* 12, 381). — Minder genügend sind die Methoden von RICHTER und BUCHOLZ; am wenigsten die von BRANDE.

Eigenschaften. Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen des kohlensauren Oxyds erhalten, schmutzigrünes Pulver. ARFVEDSON. Dunkelolivengrünes, sammtartiges Pulver. PELIGOT. Das durch Glühen des Uranoxyd-Ammoniak erhaltenen bildet schwarze, sehr feste harte Stücke, die ebenfalls ein schmutzig-grünes Pulver geben. ARFVEDSON. Spec. Gew. 7,1932 KARSTEN, 7,31 EBELMEN.

Berechnung nach PELIGOT.				Oder:			
3U	180	84,91		UO	68	32,08	
4O	32	15,09		U ² O ³	144	67,92	
U ³ O ⁴	212	100,00		UO,U ² O ³	212	100,00	
Oder:		MAR- PELIGOT. CHAND.		ARF- VEDSON.	BER- ZELIUS	BUCHOLZ.	SCHÖN- BERG.
3UO	204	96,23	96,2	96,465	96,44	951	94
O	8	3,77	3,8	3,535	3,56	4,9	6
U ³ O ⁴	212	100,00	100,0	100,000	100,00	100,0	100
$U^3O^4 = 3 \cdot 802,49 + 4 \cdot 100 = 2807,47$. BERZELIUS.							

BERZELIUS, ARFVEDSON, PELIGOT, MARCHAND (*J. pr. Chem.* 23, 498) und RAMMELSBERG bestimmen den Sauerstoffgehalt aus dem Gewichtsverlust, welchen das Oxydoxydul bei seiner Verwandlung in Oxydul durch Erhitzen in Wasserstoffgas erleidet. PELIGOT leitet den geringeren Gewichtsverlust, welchen ARFVEDSON erhielt, davon ab, dass vielleicht seinem grünen Oxydoxydul etwas schwarzes beigemengt war. Nach RAMMELSBERG jedoch variirt dieser Verlust zwischen 3,83 und 4,67 Proc., und er kann daher zur genauen Bestimmung des Atomgewichts des Urans nicht dienen.

Zersetzungen. 1. Wird bei heftigem Glühen unter Verlust von 0,7 bis 1 Proc. Sauerstoff zu schwarzem Oxydoxydul. PELIGOT. — 2. Wird in der Glühhitze, oder darunter, durch Kalium, Natrium, Kohle, Wasserstoff oder Schwefel zu Oxydul. Kallum und Natrium zeigen hierbei eine schwache Feuererscheinung. GAY-LUSSAC u. THENARD. Wasserstoffgas wirkt rasch und unter Erglühen des Oxyds. ARFVEDSON. Beim Glühen mit Schwefel bleibt schwarz gefärbtes Oxydul frei von Schwefel. EBELMEN.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Uranoxydoxydul-Hydrat. —

1. Man fällt die Lösung des Uranoxydoxyduls in Säuren durch Ammoniak. — 2. Man fällt salzsaures Uranoxydul durch Ammoniak; das gefällte Oxydulhydrat zieht während des Auswaschens Sauerstoff an, und wird zu Oxydoxydulhydrat. RAMMELSBERG. — 3. Die Lösung des klee-sauren [600] Uranoxyds setzt im Sonnenlicht dieses Hydrat in violett-braunen Flocken ab, welche gesammelt werden müssen, ehe alles Salz zersetzt ist, damit sie nicht mit Oxydhydrat verunreinigt werden. Man wäscht sie mit kochendem Wasser und trocknet sie im Vacuum auf einer warmen Unterlage. EBELMEN.

Nach (1) dunkelgraugrün, BERZELIUS, bisweilen auch purpurbraun, ARFVEDSON. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit der Flüssigkeit zu einem schweren Pulver zusammen. ARFVEDSON. — Nach (2) grünschwarz. RAMMELSBERG. — Nach (3) feste schwarze Masse von muschligem glänzenden Bruche; verliert, in einem Strom von Stickgas geglüht, ihr Wasser, ohne ihr Ansehen zu ändern, gibt aber jetzt wieder ein grünes Pulver, EBELMEN.

Im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. RAMMELSBERG (2):

U ³ O ⁵	212	88,70	89,06
3 HO	27	11,30	10,94
U ³ O ⁵ , 3 HO	239	100,00	100,00

Das Hydrat verliert beim Erhitzen sein Wasser, und lässt grünes Oxydoxydul. ARFVEDSON. Wässriges kohlensaures Ammoniak zersetzt es in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes braunes Oxydulhydrat. BERZELIUS. Das nach (1) oder (2) gefällte Hydrat, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, geht, wenn ihm noch Alkali anhängt, in gelbes Uranoxyd-Alkali über. ARFVEDSON.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydoxydul-Salzen*. Geglühtes Uranoxydoxydul löst sich sehr langsam und sparsam in verdünnter Salz- und Schwefel-Säure, leichter in concentrirter, und ganz vollständig in kochendem Vitriolöl, ARFVEDSON. Das durch Verbrennen des Metalls erhaltene Oxydoxydul löst sich leicht in Säuren. LECANU. Das Oxydulhydrat löst sich sehr leicht; nur dann schwierig, wenn es durch mehrstündiges Erhitzen in der Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, dichter geworden ist. ARFVEDSON. In der erhaltenen gelbgrünen Lösung ist ein Gemisch von Oxydulsalz und Oxydsalz anzunehmen; so fällt aus der Lösung des grünen Oxyds in Schwefelsäure Weingeist schwefelsaures Oxydul, während schwefelsaures Oxyd mit rein gelber Farbe gelöst bleibt, und eben so verhält sich die concentrirte salzsaure Lösung bei Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist. BERZELIUS. Die Uranoxydulsalze haben eine grüne Farbe und einen herben Geschmack. Sie verwandeln sich durch Aussetzen an die Luft und durch Salpetersäure, schon in der Kälte, in Oxydsalze. Sie werden durch reine Alkalien graugrün oder braun gefällt; durch kohlensaure Alkalien schmutzig hellgrün, in ihrem Ueberschuss wieder mit grüner Farbe löslich; durch phosphorsaures Natron schmutzig grünweiß; durch Hydrothion-Alkalien [601] schwarz; durch Klee-säure, auch bei großem Säureüberschuss, hellgelbgrün; durch Einfach-Cyaneisen-Kalium braunroth; und durch Galläpfeltinctur nach BERZELIUS rothbraun. Hydrothion wirkt nicht ein.

E. *Uranoxyd.* U^2O^3 .

Das Metall und seine niederen Oxyde lösen sich in Salpetersäure leicht und unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Uranoxyd. — Das Uranoxydul zersetzt wässriges salpetersaures Silberoxyd ohne alle Gasentwicklung in metallisches Silber und salpetersaures Uranoxyd. EBELMEN. — Das Hydrat des Oxyduls oder Oxydoxyduls, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, geht bloß in dem Fall in Uranoxyd über, wenn etwas Alkali zugegen ist, mit welchem sich dann das Uranoxyd vereinigt. PELIGOT.

Darstellung. 1. Man erhitzt das Uranoxyd-Hydrat höchstens bis auf 300° . EBELMEN. Der Rückstand hält noch Wasser. MALAGUTI. s. *Uranoxydhydrat*. — 2. Man erhält kohensaures Uranoxyd-Ammoniak längere Zeit bei 300° , bis alles Ammoniak nebst der Kohlensäure ausgetrieben ist. EBELMEN.

Ziegelroth. EBELMEN.

Berechnung nach PELIGOT. Oder:					ARFVEDSON. SCHÖNBERG.		
2U	120	83,33	2UO	136	94,44	94,73	91,3
3O	24	16,67	0	8	5,56	5,27	8,7
U^2O^3	144	100,00	144	100,00	100,00	100,0	

$$U^2O^3 = 2 \cdot 802,49 + 3 \cdot 100 = 1904,98. \text{ BERZELIUS.}$$

Früher wurde UO oder vielmehr $3UO$ als metallisches Uran betrachtet, U^3O^4 als das Oxydul, welches 1 At. Sauerstoff hatte, und U^2O^3 (wie auch jetzt) als die Verbindung von 2 At. Metall mit 3 Sauerstoff. Diese Oxydationsstufen werden jetzt durch folgende Formeln ausgedrückt: Ehemaliges Metall, oder jetziges Oxydul = UO ; ehemaliges Oxydul, jetziges Oxyd-Oxydul = U^3O^4 ; Uranoxyd = U^2O^3 . Nimmt man in jeder dieser Formeln $3U$ an, und zieht man von ihnen U^3O^3 ab, worunter das ehemalige Metall zu verstehen ist, so bleiben folgende Sauerstoffverhältnisse des ehemaligen Oxyduls zum Oxyd:

Ehemaliges Metall.	Ehemaliges Oxydul.	Oxyd.
U^3O^3	U^3O^4	$U^3O^4\frac{1}{2}$
— U^3O^3 = 0	— 0	$O\frac{1}{2}$

Hieraus erklärt es sich 1) warum sowohl im ehemaligen, als im jetzigen Oxydul sich der Sauerstoff zu dem im ehemaligen oder jetzigen Oxyd = $2 : 3$ verhält; und 2) warum das jetzige Atomgewicht des Uranoxyduls und Oxyds $\frac{1}{3}$ von dem früheren beträgt. Nach ARFVEDSON und BERZELIUS wurde das Atomgewicht des ehemaligen Uranmetalls = 217 gesetzt; dieses ist jetzt als U^3O^3 zu betrachten; zieht man hiervon 3 At. $O = 24$ ab, so erhält man das Atomgewicht von 3 At. $U = 193$; hiernach ist 1 At. $U = 64,3$; aber zufolge der Untersuchungen von PELIGOT, RAMMELSBURG, EBELMEN und WCKRHEIM ist dasselbe auf 60 herabzusetzen.

Zersetzungen. Durch Glühen für sich in Sauerstoffgas und grünes Oxydoxydul. EBELMEN.

[602] *Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Uranoxydhydrat.* — Findet sich natürlich als *Uranocher*, als eine citrongelbe, zerreibliche Materie, die beim Glühen unter Verlust von Wasser und Sauerstoffgas zu grünem Oxydoxydul wird. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 374). — 1. Man setzt die wässrige Lösung des kleeausen Uranoxyds so lange dem Sonnenlichte aus, bis der zuerst entstandene braune Niederschlag von Uranoxydoxydulhydrat gelb geworden und alle Kleeäure zu Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt ist, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn an der Luft. EBELMEN. — 2. Man dampft die Lösung des salpetersauren Uranoxyds in

absolutem Weingeist bei mäfsiger, den Siedpunct nicht erreichender Wärme ab, bis bei einer gewissen Concentration sich unter Aufbrausen Salpeterminphtha entwickelt; zieht aus der zurückbleibenden pomeranzengelben schwammigen Masse durch Wasser das unzersetzt gebliebene salpetersaure Uranoxyd aus, und wäscht das bleibende Hydrat anhaltend mit kochendem Wasser. MALAGUTI (*Compt. rend.* 16, 851).

Nach dem Trocknen an der Luft citrongelb, nach dem Trocknen im Vacuum mit einem Stich ins Pomeranzengelbe; luftbeständig; zieht keine Kohlensäure an; lässt bei 300° trocknes Oxyd, beim Glühen grünes Oxydoxydul. EBELMEN. — Citrongelb bei 15°, von 5,926 spec. Gew. Verliert bei 400° blofs $\frac{1}{3}$ seines Wassers, bei höherer Temperatur alles (völlig säurefrei); jedoch dann immer zugleich neben Sauerstoffgas, und lässt ein braunes Gemenge von olivengrünem und schwarzem Oxydoxydul. MALAGUTI.

a. EBELMEN. MALAGUTI.					b. EBELMEN.			
U ² O ³	144	94,12	93,75	93,89	U ² O ³	144	88,89	88,35
HO	9	5,88	6,25	6,11	2HO	18	11,11	11,65
U ² O ³ ,HO	153	100,00	100,00	100,00	U ² O ³ ,2HO	162	100,00	100,00

a ist Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, oder bei 100° an der Luft getrocknet; — b ist Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

b. Mit Säuren zu *Uranoxydsalzen*. Man erhält sie durch Oxydation der Uranoxydulsalze und der Uranoxydoxydulsalze mittelst der Salpetersäure oder Luft, und unreiner durch Auflösen der Uranoxyd-Alkalien in Säuren. Die meisten halten auf 1 At. U²O³ 1 At. Säure. Dieses spricht nach PELIGOT für die Annahme, dass 2UO oder U²O² als ein zusammengesetztes Metall, Uranyl, und das Uranoxyd U²O³ vielmehr als Uranyloxyd (U²O²) + O zu betrachten ist; denn andere Basen, welche 3 At. Sauerstoff halten, wie Al²O³, Cr²O³, Fe²O³, brauchen 3 At. Säure, um ein normales Salz zu bilden. — Aber nach BERZELIUS gibt es ausser U²O³,SO³ auch U²O³,2SO³ und U²O³,3SO³; und ausser U²O³,NO⁵ auch U²O³,3NO⁵; da die Salpersäure keine saure Salze bildet, so ist das letztere als das normale, und das erstere, so wie die übrigen Salze, welche auf 1 At. Oxyd blofs 1 At. Säure halten, ihrer Löslichkeit und sauren Reaction ungeachtet, als basisches zu betrachten. — Die Uranoxydsalze haben eine gelbe Farbe; sind meistens in Wasser auflöslich und schmecken alsdann sehr herb, ohne metallischen Beigeschmack. Sie röthen meistens Lackmus. [603] Das schwefelsaure und salpetersaure Uranoxyd bräunt, auch bei überschüssiger Säure, Curcuma. BUCHOLZ. Sie verlieren in der Glühhitze ihre Säure, wofern diese flüchtig ist. Sie werden zu Uranoxydulsalzen reducirt durch Hydrothion, BERZELIUS; durch Niederschwefelsäure, PERROZ; durch Weingeist oder Aether im Sonnenlichte, BUCHOLZ. — Das mit Salzsäure übersättigte salzsaure Uranoxyd wird durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt oder Kupfer (unter Bildung von Halbhorkupfer) in salzsaures Oxydul verwandelt; bei längerem Einwirken des Zinks entsteht eine grüne oder braune schleimige Masse, welche eine Verbindung des Zinkoxyds mit Uranoxydul zu sein scheint; aus einfach-salzsaurem oder salpetersaurem Uranoxyd scheidet das Zink blofs etwas Uranoxyd ab, welches durch Einhüllen des Zinks die weitere Wirkung hindert. FISCHER (*Pogg.* 9, 265; 16, 126). Sie werden gefällt: durch reines Ammoniak, Kali oder Natron pomeranzengelb (Uranoxyd-Alkali), im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich; — durch kohlen-saures Ammoniak, Kali oder Natron bloss-

gelb, im Ueberschuss derselben wieder löslich (weniger im einfach-, als im zweifach-kohlensauren Kali und anderthalb-kohlensauren Ammoniak, welche letztere Lösung beim Kochen wieder einen Niederschlag gibt *); — durch kohlensauren Kalk, Fucus; — durch phosphorsaures Natron, wofern die Säure der Uralösung nicht zu sehr vorherrscht, gelbweifs (phosphorsaures Uranoxyd); — durch Hydrothionalkalien braunschwarz (Schwefeluran, welches sich langsam vollständig niedersetzt, daher die Flüssigkeit einige Zeit schwarz erscheint); — durch Kochen mit schwelligsaurem Ammoniak als gelbes, körniges schwelligsaures Uranoxyd; — durch Kleesäure und kleesaure Alkalien gelb (kleesaures Uranoxyd); — durch bernsteinsaure Alkalien gelb, bei höchstens 1000facher Verdünnung; — durch Galläpfeltinctur schokoladebraun; — durch Einfach-Cyaneisenkalium lebhaft braunroth. KLAPROTH, BERZELIUS. — Vor dem Löthrohr mit Flüssen zeigen sie das Verhalten des Uranoxyds. — Die Uranoxydsalze bilden mit den Salzen der Alkalien mehrere gelbe Doppelsalze, in welchen sie ihre Säure durch Erhitzen minder leicht verlieren.

c. Mit elektropositivern Salzbasen zu Verbindungen, die man *uransaurer Salze* nennen kann. Die Verbindungen des Uranoxyds mit sämmtlichen Alkalien fallen nieder, wenn man ein Uranoxydsalz durch eines derselben fällt; die mit Baryt, Kalk, Bittererde und verschiedenen schweren Metalloxyden, wenn man das mit den Salzen der genannten Salzbasen gemischte Uranoxydsalz durch Ammoniak fällt; nur dass sich zugleich mehr oder weniger Uranoxyd-Ammoniak dem Niederschlage beimischt. Die uransaurer Salze sind meistens gelb, und nach dem Glühen pomeranzengelb. In ihnen bleibt, wenn die Basis feuerbeständig ist, das Uranoxyd in der Rothglühhitze [604] unzersetzt; doch wird es in der Weissglühhitze meistens zu Oxydoxydul reducirt. Wasserstoffgas reducirt in der Glühhitze das Uranoxyd zu Metall [Oxydul], und meistens auch das andere Metalloxyd (mit Ausnahme der Alkalien); immer aber ist die mit Wasserstoffgas geglühte Masse bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündlich. ARFVEDSON.

Uran und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaures Uranoxydoxydul*. — Schwefelsaures Uranoxydoxydul gibt mit nicht überschüssigem kohlensauren Ammoniak einen hellgrünen Niederschlag. ARFVEDSON.

B. *Kohlensaures Uranoxyd*. — Bleibt bei gelindem Erhitzen des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks als lebhaft pomeranzengelbes Pulver zurück. LECANU, PELIGOT. Vgl. jedoch ECKLMAN (II, 608). — Der aus salpetersaurem Uranoxyd mit kohlensaurem Kali erhaltene citrongelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser gewaschen, und an der Luft getrocknet, hält Kali 3,66, Kohlensäure 3,87, Uranoxyd 81,98, Wasser 10,49 und ist wohl nur ein loses Gemisch von Uranoxyd und einfach kohlensaurem Kali. ECKLMAN. Vgl. ferner BERZELIUS (II, 603, b, 2). — Nach BRANDE löst sich [unreines] Uran-

*) [Nach ECKLMAN gibt eine Lösung von 1 Th. Salz in 333 Th. Wasser mit kohlensaurem Kali eine schöne gelbe Farbe, in 666 Th. eine deutliche gelbe Färbung; in 2664 Th. mit reinem Kali nach einigen Minuten eine gelbe Färbung, in 5325 Th. eine schwache gelbe Färbung; in 10656 Th. nach einer halben Stunde ein deutliches Opalisiren. (N. Ann. Chim. Phys. 5, 189). W.]

oxydhydrat in wässriger Kohlensäure, und fällt beim Erhitzen wieder nieder, fast frei von Kohlensäure.

Uran und Boron.

Der grau-grüne Niederschlag, welchen Borax mit salzsaurem Uranoxydul gibt; besteht fast bloß aus Oxydulhydrat; er schwärzt sich schnell, und wird nach längerer Zeit an der Luft gelb. RAMMELSBURG.

Boraxsaures Uranoxyd. — Durch Fällen eines Uranoxydsalzes mit Borax. Blassgelb, sehr wenig in Wasser löslich. RICHTER.

Uran und Phosphor.

A. *Phosphorsaures Uranoxydul.* — Halb. — Ueberschüssiges halb phosphorsaures Natron fällt das salzsaure Uranoxydul vollständig. Der gelatinöse grüne Niederschlag tritt an Kali alle oder fast alle Phosphorsäure ab, an Ammoniak keine. Er löst sich selbst im frisch gefällten Zustande bloß in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasserzusatz wieder gefällt. — Pyrophosphorsaures Natron gibt denselben Niederschlag, der beim Glühen 12,65 Proc. Wasser verliert. RAMMELSBURG.

Ueber Vitriolöl getrocknet.		RAMMELSBURG.	
2UO	136	58,02	59,62
cPO ⁵	71,4	30,47	
3HO	27	11,51	11,43
2UO,HO,cPO ⁵ +2Aq		234,4	100,00

B. *Phosphorsaures Uranoxyd.* — [a. Drütel. — $3U^O^3,PO^5$. Scheint in einigen Doppelsalzen enthalten zu sein. — Wenn drittel-phosphorsaures Natron $3NaO,PO^5$ und salpetersaures Uranoxyd in gleichen Atomverhältnissen vermischt werden, so fällt ein hellgelbes Pulver nieder, welches beim Glühen einen schwachen Stich ins Grüne bekommt und nach dem Erkalten behält. Scheint $(U^O^3,2HO)PO^5 + 3U^O^3,PO^5 + xAq$ zu sein. Beim Mischen von salpetersaurem Uranoxyd mit einem mäßigen Ueberschuss von drittel-phosphorsaurem Natron (ein großer Ueberschuss würde fast den ganzen Niederschlag wieder auflösen) entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, und $(NaO,2U^O^3)PO^5 + 3U^O^3,PO^5$ zu sein scheint. Dasselbe Salz entsteht beim Vermischen von drittel-phosphorsaurem Natron mit zu seiner vollständigen Zersetzung nicht hinreichendem salpetersauren Uranoxyd. Wenn der Niederschlag durch einen Ueberschuss von drittel-phosphorsaurem Natron theilweise wieder aufgelöst ist, so ist der Rückstand ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen.

b. Halb. 1. Beim Behandeln von Uranoxyd mit wenig wässriger Phosphorsäure erhält man eine gelbe Salzmasse, die sich in kochendem Wasser theilweise löst (c.). Der unlösliche Rückstand ist ein amorphes, hellgelbes Pulver, das beim Glühen dunkler wird, aber beim Erkalten die frühere Farbe wieder erhält. Es enthält 4 At. Wasser, von denen 3 zwischen 120° und 170° fortgehen, das vierte aber erst beim Rothglühen entweicht.

	Berechnung.		WERTHER.
2 U ^O ³	288,0	72,85	72,16
PO ⁵	71,4	18,05	17,96
4 HO	36,0	9,10	9,66
(2 U ^O ³ ,HO),PO ⁵ +3 Aq	395,4	100,00	99,78

2. Phosphorsäure bringt in essigsaurem Uranoxyd einen deutlich krystallischen Niederschlag hervor, von etwas dunklerer Farbe als der vorhergehende, beim Glühen sich ähnlich verhaltend. Enthält nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur 9 At. Wasser und besteht aus $(2\text{U}^{2\text{O}^3},\text{HO})\text{PO}^5 + 8 \text{ Aq.}$ Von den Wasseratomen entweichen zwei bei 60° ein Salz von der Formel $(2\text{U}^{2\text{O}^3},\text{HO})\text{PO}^5 + 6 \text{ Aq}$ lassend. Von den hierin enthaltenen 7 At. gehen 6 bei 120° fort, das siebente entweicht erst beim Rothglühen. Dasselbe Salz mit 7 At. Wasser erhält man beim Vermischen von salpetersaurem Uranoxyd mit gewöhnlichem halbphosphorsaurem Natron ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}^5$) oder der Flüssigkeit, welche bei der unvollständigen Zersetzung von drittel-phosphorsaurem Natron ($3\text{NaO}, \text{PO}^5$) mit salpetersaurem Uranoxyd entsteht.

	Berechnung.		WERTHER.
2 U^{2O^3}	288,0	68,19	68,10
PO^5	71,4	16,89	16,94
7 HO	63,0	14,92	14,96
$(2\text{U}^{2\text{O}^3},\text{HO})\text{PO}^5 + 6 \text{ Aq}$	422,4	100,00	100,00
	Berechnung.		WERTHER.
2 U^{2O^3}	288,0	65,39	65,30
PO^5	71,4	16,21	16,26
3 HO	81,0	18,40	18,44
$(2\text{U}^{2\text{O}^3},\text{HO})\text{PO}^5 + 8 \text{ Aq}$	440,4	100,00	100,00 W.]

Phosphorsäure fällt aus essigsaurem Uranoxyd, und Ammoniak fällt aus saurem phosphorsaurem Uranoxyd gelbweiße, kaum in Wasser, aber leicht in kohlensaurem Ammoniak lösliche [605] und daraus beim Abdampfen niederfallende Flocken. LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 239).

	Ungefähre Berechnung.		LAUGIER.
$2\text{U}^{2\text{O}^3}$	288	64,09	61,0
PO^5	71,4	15,89	16,6
10HO	90	20,02	22,0
$2\text{U}^{2\text{O}^3}, \text{PO}^5 + 10\text{Aq}$	449,4	100,00	99,6

[[Diese mit WERTHERS Beobachtungen nicht übereinstimmende Angabe kann kaum berücksichtigt werden, da die Analyse von der Berechnung weit abweicht.] W.]

c. *Saures.* — 1. Durch Auflösen von b oder von kohlensaurem Uranoxyd in überschüssiger Phosphorsäure. Nicht krystallisirbar, klebrig, an der Luft feucht werdend. RICHTER.

[2. Wenn man Uranoxyd mit wenig Phosphorsäure behandelt, die entstandene Salzmasse mit Wasser kocht und von dem unlöslichen Rückstand decanthirt, so erhält man bei hinreichender Concentration beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl ein citrongelbes Salz in deutlichen aber dicht zusammen gruppirten Krystallen, die für eine Messung zu klein sind. Bei gelindem Erwärmen verlieren sie einen Theil ihres Wassers und werden blassgelb. In Rothglühhitze verlieren sie alles Wasser, der größte Theil aber entweicht schon unter Aufblähen zwischen 120° und 170° . Auch bei den höchsten Hitzgraden schmilzt das Salz nicht oder verliert einen Theil seiner Säure. Von Wasser wird es zersetzt, indem sich Phosphorsäure und Uranoxyd

auffösen und ein basisches Salz zurückbleibt. Löst man es in Phosphorsäure und fügt zur Lösung Ammoniak, so wird ein gelbes ammoniakhaltiges Salz gefällt.

	Berechnung.		WERTHER.	
			(1)	(2)
U^2O^3	144,0	55,20	55,9	54,60
PO^5	71,4	27,47	26,7	27,49
5 HO	45,0	17,33	16,5	17,20
$(U^2O^3, 2HO)PO^5 + 3 Aq$	260,4	100,00	99,4	99,29

Vergleicht man die verschiedenen von WERTHER untersuchten phosphorsäuren Salze des Uranoxyds, so zeigt es sich, dass das Uranoxyd sich gegen Phosphorsäure wie ein Oxyd mit 1 At. Sauerstoff verhält, da alle diese Verbindungen dreibasisch sind, indem die 3 At. Base entweder aus 3 U^2O^3 oder 2 $U^2O^3 + 1 HO$ oder $U^2O^3 + 2 HO$ bestehen. So dient die Zusammensetzung dieser Salze zur Unterstützung von PELIGOT'S Ansicht über das Uranoxyd (S. 594). Die arsen-säuren Salze des Uranoxyds zeigen ein entsprechendes Verhältniss. W.]

Uran und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefeluran*. — Metallisches Uran verbindet sich mit Schwefel bei der Siedhitze desselben unter Feuerentwicklung. PELIGOT. — Man leitet über, in einer Porcellanröhre glühendes, Uranoxydoxydul Schwefelkohlenstoffdampf. H. ROSE (Gilb. 73, 139). Hydrothiongas erzeugt mit glühendem Uranoxydoxydul bloß Uranoxydul, dem sehr wenig Schwefeluran beigemischt ist, ARFVEDSON; beim Glühen von Uranoxydul oder Uranoxydoxydul mit Schwefel entweicht nach LECANT fast aller, nach EBELMEN aller Schwefel, schwarzes Oxydul lassend.

Gelbschwarz; gibt beim Reiben einen schwarzen, metallischen Strich. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Schwefelflamme zu Oxydoxydul. ROSE. Wird wenig von Salzsäure angegriffen, dagegen von Salpetersäure schon in der Kälte, unter Abscheidung von Schwefel, gelöst. BERZELIUS.

Salzsaures Uranoxydul, in überschüssiges Zweifach-Hydrothion-Ammoniak getropfelt, gibt unter Hydrothionentwicklung einen schwärzlichen Niederschlag, der beim Waschen oberflächlich grau wird, und sich wie ein Gemenge von Uranoxydulhydrat und Schwefel verhält. RAMMELSBURG.

Der schwarze Niederschlag, welchen Hydrothionalkalien mit Uranoxydoxydulsalzen machen, ist entweder trocknes oder gewässertes *Vierdrittelschwefeluran*. — Der durch Hydrothionalkalien in Uranoxydsalzen erzeugte, dunkelbraune Niederschlag ist entweder trocknes oder gewässertes *Anderthalb-Schwefeluran*. — Derselbe löst sich nach BERZELIUS im Ueberschuss von Hydrothionalkali, mit dunkelbrauner Farbe; auch in Wasser, mit welchem er ausgewaschen wird, löst er sich ein wenig, mit brauner Farbe, auf. Er oxydirt sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, und ist bald ein bloßes Gemenge von Schwefel und Uranoxydoxydulhydrat (das sich durch Salzsäure ausziehen lässt); ist bei diesem Aussetzen an die Luft noch etwas von der Flüssigkeit damit in Berührung, welche Hydrothionalkali hält, so erzeugt sich eine pomeranzengelbe Materie, welche BERZELIUS als eine Verbindung von Schwefeluran und Uranoxyd [oder Uranoxyd-Alkali?] betrachtet. Dieselbe Materie erhält man, wenn man durch in Wasser vertheiltes Uranoxyd-Alkali so lange Hydrothiongas leitet, bis es pomeranzengelb wird (bei zu viel Hydrothion würde zu viel braunschwarzes Schwefeluran entstehen). Die Materie löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel. BERZELIUS. — Das durch Hydrothionalkalien gefällte Schwefeluran löst sich in wässriger schwefeliger Säure; die gelbe Lösung lässt beim Kochen das meiste Uran fallen. BERTHEK (Ann. Chim. Phys. 50, 369).

[606] Unterschweifligsaures Natron im Ueberschuss gibt mit salzsaurem Uranoxy-

dul unter Freiwerden von schwefliger Säure ein grau-grünes Gemenge von basisch-schwefligsaurem Uranoxydul und von Schwefel. RAMMELSBURG.

B. *Schwefligsaures Uranoxydul*. — *Halb.* — Einfach schwefligsaures Natron gibt mit salzsaurem Uranoxydul unter Freiwerden schwefliger Säure einen grau-grünen Niederschlag. Das Filtrat hält, wenn das schwefligsaure Natron vorwaltet, noch etwas von diesem Salze mit grüner Farbe gelöst, welches bei längerem Stehen und Entweichen der schwefligen Säure niederfällt. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und schweflige Säure, und lässt Oxydul, oder, bei Luftzutritt, Oxydoxydul. Es löst sich leicht in Säuren. RAMMELSBURG.

Ueber Vitriolöl getrocknet.			RAMMELSBURG.
2UO	136	73,12	72,03
SO ²	32	17,20	16,60
2HO	18	9,68	
2UO, SO ² + 2Aq			100,00

C. *Schwefligsaures Uranoxyd*. — Fällt beim Kochen der Lösung von kohlen-saurem Uranoxyd-Ammoniak in wässriger schwefliger Säure, oder eines Uranoxydsalzes mit schwefligsaurem Ammoniak als gelbes körniges Pulver nieder. BERTHIER. [Flockiger Niederschlag, luftbeständig, zerfällt beim Erhitzen in schweflige Säure und einen braunen Rückstand, wahrscheinlich ein Gemenge von Uranoxyd und Uranoxydul. — Entsteht auch beim Einleiten von schwefliger Säure in in Wasser vertheiltes Uranoxyd.

	Berechnung.		MUSPRATT.
U ³ O ³	144	70,89	71,72
SO ²	22	15,82	14,70
3HO	27	13,28	13,58
U ³ O ³ , SO ² + 3Aq		203	100,00 W.]

D. *Schwefelsaures Uranoxydul*. — a. — *Halb.* — 1. Bleibt beim Belandeln des einfach-sauren Salzes mit viel Wasser ungelöst zurück. PENGOT. — 2. Die Lösung des einfach-schwefelsauren Uranoxyds in schwachem Weingeist setzt das Salz im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Entwicklung eines Geruchs nach Aldehyd ab. EBELMEN. — 3. Man kocht die wässrige Lösung des einfach-sauren Salzes mit grünem Oxydoxydul und giest die Flüssigkeit noch heiss vom erzeugten Salz a ab, weil es sich beim Erkalten wieder löst. EBELMEN. — 4. Bei behutsamem Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des einfach-sauren Salzes fällt Salz a nieder. RAMMELSBURG. — Das Salz wird auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. — Hellgrünes Pulver, bisweilen seidenglänzend. PELIGOT, EBELMEN. — Grössere Mengen von Wasser, besonders von kockendem, entziehen dem Salze, dasselbe schwarz färbend, immer mehr Schwefelsäure, frei von Uran. EBELMEN.

Im Vacuum mit Vitriolöl getrocknet.		EBELMEN.	RAMMELSBURG.
2UO	136	70,10	71,53
SO ³	40	20,62	19,17
2HO	18	9,28	9,30
2UO, SO ³ + 2Aq		194	100,00

EBELMEN fand zu viel Basis und zu wenig Säure, weil nach ihm das Salz schon während des Auswaschens zum Theil zersetzt wurde. — Das von RAM-

RAMMELSBERG untersuchte Salz verliert bei 220° 9,77 Proc. Wasser. **RAMMELSBERG** nimmt darin 3 At. Wasser an.

[607] **b. Einfach.** — Findet sich natürlich als *Uranvitriol*. — 1. Man löst Uranoxydul in kochendem Vitriolöl. **RAMMELSBERG**. — Man kann auch das grüne Uranoxydul in überschüssigem erhitzten Vitriolöl lösen, die Lösung mit Wasser verdünnen und im Vacuum verdunsten lassen; das schwefelsaure Oxydul schiefst an, wenn die Säure in großem Ueberschusse vorhanden ist, und das Oxydsalz bleibt gelöst. Noch leichter erhält man Krystalle, wenn man die Lösung des Oxydoxyduls in überschüssigem Vitriolöl, mit Wasser und wenig Weingeist versetzt, in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte darblet. Der Weingeist verwandelt unter Aldehydbildung das vorhandene Oxydsalz in Oxydulsalz, welches an den Wandungen anschiefst. Man giest die Flüssigkeit ab (welche beim Abdampfen und Erkalten noch mehr Krystalle liefert), und trocknet die Krystalle auf Filfspapier an der Luft. **EBELMEN**. — 2. Die concentrirte wässrige Lösung des Einfach-Chlorurans, mit Schwefelsäure versetzt, gesteht durch Krystallisation von schwefelsaurem Oxydul; beim Erhitzen entweicht die Salzsäure und es bleibt eine grünliche Gallerte; man bringt diese fast völlig zur Trockne, löst in Wasser und lässt krystallisiren. **PELIGOT**.

a. Zweifach gewässert. — Grüne, luftbeständige Krystalle. **EBELMEN**.

β. Vierfach gewässert. — Grüne, luftbeständige Säulen. **PELIGOT**. 2- u. 2-gliedriges Krystallsystem. Flächen *u*, *m*, *t* und *a*, d. h. gerade rhombische Säule, durch Abstumpfung der Seitenkanten in eine 8seitige verwandelt, wobei die Abstumpfungsfäche *m* der stumpfen Seitenkante vorliert; mit den 4 auf *u* gesetzten Flächen *a* eines stumpfen Rhombenoktaeders zugespitzt; die stumpfen Kanten desselben sind durch 2 auf *m* gesetzte Flächen abgestumpft; die stumpferen betragen $167^{\circ} 14'$ ($166^{\circ} 30'$ **PREVOSTAYE**), *u*:*u* = $118^{\circ} 38'$. **RAMMELSBERG**. — Vgl. **PREVOSTAYE's** (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 48) ausführlichere Beschreibung.

Das Salz lässt beim Glühen schwarzes Oxydoxydul. Es verwandelt sich bei [gelinderem?] Glühen an der Luft, unter Entwicklung von Schwefelsäuredampf in schwefelsaures Uranoxyd. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, lässt es Uranoxydul, frei von Schwefel. **EBELMEN**. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser langsam, und halten bei 200° noch $\frac{1}{6}$ desselben zurück; bei 230° verlieren sie 21,34 und nahe bei der Glühhitze den Rest des Wassers nebst etwas Schwefelsäure, so dass der Gewichtsverlust 26,35 Proc. beträgt; der gelbe Rückstand lässt nach anhaltendem Glühen schwarzgrünes Uranoxydoxydul. **RAMMELSBERG**. — Wasser zersetzt die Krystalle in zurückbleibendes halbsaures Salz und in eine grüne saure Lösung. **PELIGOT**. Diese Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Bildung von schwefelsaurem Uranoxyd schnell gelb, unter Wiederauflösung des ausgeschiedenen halb-schwefelsauren Oxyduls. **EBELMEN**. In verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure lösen sich die Krystalle leicht und vollständig, **EBELMEN**; beträgt jedoch der Ueberschuss der Säuren nur wenig, so trübt sich die Lösung beim Erhitzen. **RAMMELSBERG**. — Wenig Ammoniak [608] fällt aus der wässrigen Lösung halbsaures Salz; mehr Ammoniak fällt Oxydulhydrat. **RAMMELSBERG**. — Concentrirte Schwefel- oder Salz-Säure lösen sehr wenig Salz und schlagen es daher aus der wässrigen Lösung krystallisch nieder. **EBELMEN**, **RAMMELSBERG**.

	a.		EBELMEN.		β .	PELIGOT.		RAM- MELSBERG.
UO	68	53,97	53,02	UO	68	47,22	46,3	46,19
SO ³	40	31,74	31,85	SO ³	40	27,78	29,7	27,91
2HO	18	14,29	15,13	4HO	36	25,00	24,0	
UO,SO ³ +2Aq	126	100,00	100,00	+4Aq	144	100,00	100,0	

Vielleicht hatte EBELMEN seine Krystalle aus einer Säure-reicheren Flüssigkeit anschleifen lassen, daher sie weniger Wasser aufnahmen. Bei späteren Analysen fand RAMMELSBERG blofs 44,98 bis 45,81 Oxydul. Sämmtliche Analysen geben einen kleinen Mangel an Oxydul und Ueberschuss an Säure, weil sie aus einer sauren Flüssigkeit erhalten waren.

E. Schwefelsaures Uranoxyd-Oxydul. — Durch Auflösen des grünen Oxydoxyduls in erwärmtem Vitriolöl und Verjagen der überschüssigen Säure im Platintiegel erhält man eine blassgrüne Masse, als $UO^3,2SO^3$, oder als $UO,SO^3+U^2O^3,SO^3$ zu betrachten. — Dieselbe entwickelt beim Glühen schweflige Säure und lässt blassgelbes schwefelsaures Uranoxyd. $(2U^3O^3,2SO^3)=3(U^2O^3,SO^3)+SO^2$. — Sie löst sich in Wasser mit grüner Farbe, und setzt beim Kochen schwefelsaures Oxydul ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. EBELMEN. Auch Weingeist fällt aus der Lösung schwefelsaures Oxydul, während schwefelsaures Oxyd gelöst bleibt. BERZELIUS.

Die blassgrüne Masse.		EBELMEN.		Oder:	
U ³ O ³	212	72,6	72	UO,SO ³	108 36,98
2SO ³	80	27,4	28	U ² O ³ ,SO ³	184 63,02
UO,SO ³ +U ² O ³ ,SO ³	292	100,0	100		292 100,00

F. Schwefelsaures Uranoxyd. — a. Basisch. — Findet sich nach BERZELIUS natürlich als ein gelbes Pulver.

b. Einfach. — 1. Man oxydirt die Lösung des Uranoxydoxyduls in erhitztem Vitriolöl nach dem Zusatz von Wasser durch Salpetersäure. ARFVEDSON. — 2. Man dampft wässriges salpetersaures Uranoxyd mit Schwefelsäure zur Trockne ab, verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen, löst den Rückstand in Wasser, dampft die Lösung zur Syrupdicke ab, und überlässt sie zum Krystallisiren längere Zeit sich selbst. EBELMEN. Die Krystallisation erfolgt schwierig. — Kleine citrongelbe Säulen, BUCHOLZ; bald gelbe, bald grüne Krystalle, auch bei völliger Sättigung mit Oxyd Lackmus röthend, LECANU.

	BUCHOLZ.		EBELMEN.	
U ² O ³	144	68,25	70	66,74
SO ³	40	18,96	18	18,60
3HO	27	12,79	12	14,66
U ² O ³ ,SO ³ +3Aq	211	100,00	100	100,00

EBELMEN nimmt nicht 3, sondern $3\frac{1}{2}$ At. Wasser in den Krystallen an; sie verlieren nach ihm bei längerem Aussetzen an die Luft $\frac{1}{2}$ At. Wasser; es konnte jedoch dem von ihm untersuchten Salze noch etwas von [609] der syrupartigen Mutterlauge anhängen, welche dann noch zu krystallischem Salze austrocknete.

Die Krystalle behalten bei 100° blofs noch 1 At. Wasser zurück, welches bei 150° zu entweichen anfängt und bei 300° vollständig fortgeht; der Rückstand zieht dann an der Luft 3 At. Wasser an. EBELMEN. Beim Glühen lassen die Krystalle 64 Proc. Oxydoxydul, etwas Schwefelsäure haltend. BUCHOLZ. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, liefert das Salz Wasser und schweflige Säure, dann Hydrothion und Schwefel; während Uranoxydul, frei von Schwefel, bleibt. EBELMEN. Die weingeistige Lösung des Salzes setzt im Sonnenlichte sämmtliches

Uran als schwefelsaures Uranoxydul ab. BUCHOLZ, EBELMEN. — 1 Th. Salz löst sich in 0,6 Th. kaltem Wasser zu einem dünnen Syrup, in 0,45 Th. kochendem Wasser, in 25 Th. kaltem und in 20 Th. kochendem absoluten Weingeist, BUCHOLZ; es löst sich in 0,47 Th. Wasser von 21° , und in 0,28 Th. kochendem, EBELMEN.

c. *Zweifach*. — $U^2O^3, 2SO^3$. — Schiefst aus einer Lösung des einfach-sauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure in, dem Wawellit ähnlichen, Krystallen an. BERZELIUS.

d. *Dreifach*. — $U^2O^3, 3SO^3$. — Krystallisirt aus der Lösung des Salzes b oder c in Vitriolöl. BERZELIUS.

[PELIGOT (N. Ann. Chim. Phys. 12, 588) leugnet die Existenz der beiden letzteren Salze, da er, die Vorschriften von BERZELIUS befolgend, im ersten Falle eine Verbindung von veränderlicher Zusammensetzung erhielt, die er als ein Gemenge eines sauren und eines einfachen Salzes betrachtet und im zweiten Falle ein zerfließliches Salz mit 58,0 Proc. Uranoxyd, 36,9 Schwefelsäure und 5,1 Wasser, welches der Formel $U^2O^3, 2SO^3, 11O$ nahe kommt (dem zweifach-schwefelsauren Kali entsprechend). Der Ueberschuss von Schwefelsäure, den die Analyse ergibt, hat seinen Grund in der Unmöglichkeit, es ganz von der Mutterlauge zu trennen. W.]

G. Hydrothiocarbonsaurer Kalk gibt mit Uranoxydsalzen eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche allmählig trübe wird und einen blassgraubraunen Niederschlag absetzt, welcher *Schwefelkohlenstoff-Anderthalb-Schwefeluran* zu sein scheint; jedoch bleibt die Flüssigkeit gelb. BERZELIUS.

Uran und Selen.

Selenigsaures Uranoxyd. — a. *Einfach*? — Citrongelbes Pulver, welches in der Hitze, unter Verlust von seleniger Säure und Sauerstoffgas, zu grünem Oxyoxydul wird.

b. *Saures*? — Durch Auflösen von a in wässriger seleniger Säure. Nach unvollkommenem Trocknen durchsichtig, firnissartig, nach vollkommenem weiß, undurchsichtig, krystallisch. In Wasser löslich. BERZELIUS. Nach MUSPRATT = $U^2O^3, 3SeO^2$.

Uran und Iod.

A. *Einfach-Ioduran* und *Hydriod-Uranoxydul*. — Das Uranoxydulhydrat gibt mit wässrigem Hydriod eine dunkelgrüne Lösung, welche freies Hydriod enthält, und bei freiwilligem Verdunsten unter Entwicklung von etwas Iod und brauner Färbung eine schwarze Krystallmasse lässt, etwas Anderthalb-Ioduran haltend, leicht, mit braunrother Farbe in Wasser löslich. RAMMELSBURG.

B. *Iodsaures Uranoxydul*. — Iodsaures Natron gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen hellgrünen Niederschlag, [610] in einem Ueberschuss des letztern Salzes löslich. Der Niederschlag, unter der Flüssigkeit verweilend, wird nach einiger Zeit zu weißem iodsauren Uranoxyd, von dem ein Theil nebst freiem Iod in die Flüssigkeit übergeht, unter gelber Färbung derselben. RAMMELSBURG.

C. *Iodsaures Uranoxyd*. — Iodsäure und iodsaures Kali gibt mit salpetersaurem Uranoxyd einen weißen Niederschlag; in viel Wasser löslich. PLEISCHL. Das nach dem Trocknen gelbweiße Salz entwickelt sein Krystallwasser zum Theil erst bei der Temperatur, bei welcher die

Zersetzung beginnt, entwickelt dann Iod und Sauerstoffgas und lässt Oxydoxydul. Es tritt an Kali seine Säure ab; es löst sich etwas schwierig in Salpetersäure. RAMMELSBURG.

	RAMMELSBURG.		
U^2O^3	144	40,56	40,13
JO^5	166	46,76	
5HO	45	12,68	
$U^2O^3, JO^5 + 5 Aq$	355	100,00	

Ueberiodsaures Kali gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen grau-grünen Niederschlag von *überiodsaurem Uranoxydul*, das sich nach einiger Zeit in gelbweißes *überiodsaures Uranoxydul* verwandelt, und sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in ihr löst. RAMMELSBURG.

Uran und Brom.

A. *Einfach-Bromuran*. — *Gewässert*, oder *Hydrobrom-Uranoxydul*. — Die dunkelgrüne Lösung des Uranoxydulhydrats in wässrigem Hydrobrom liefert, über Vitriolöl verdunstet, undeutliche dunkelgrüne Krystalle, und trocknet zu einer sehr zerfließlichen Salzmasse ein. Die wässrige Lösung entwickelt beim Erhitzen Hydrobrom, und setzt ein zartes schwarzes Pulver ab, wohl von Uranoxydul. RAMMELSBURG.

	RAMMELSBURG.		
U	60	34,40	34,43
Br	78,4	44,96	
4HO	36	20,64	
UBr, 4Aq	174,4	100,00	

B. *Brom-Uranoxydul* und *Einfach-Hydrobrom-Uranoxydul*. — $2UO, Br$ und U^2O^3, HBr . — Durch Kochen von Uranoxydul mit Brom und Wasser oder durch Auflösen des Uranoxyds in wässrigem Hydrobrom erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen gelb wird und gelbe platte Nadeln liefert, von sehr styptischem Geschmack. Sie färben sich, in der Hitze getrocknet, pomeranzengelb, entwickeln hierauf Hydrobrom, dann beim Glühen Brom und lassen Uranoxyd [Oxydoxydul]. Sie zerfließen an der Luft; Ammoniak fällt aus ihrer Lösung Uranoxyd. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 387).

[611] Das grüne Gemisch von salzsaurem Uranoxydul und bromsaurem Kali wird sogleich gelb durch Bildung von Anderthalb-Bromuranoxxydul und Frelwerden von Brom. RAMMELSBURG.

C. *Bromsaures Uranoxyd*. — Fällt man einfach-schwefelsaures Uranoxyd durch bromsauren Baryt im richtigen Verhältnisse, und lässt das gelbe Filtrat unter der Glocke neben Vitriolöl verdunsten, so bleibt ein klarer, nicht krystallisirender Syrup, welcher im Wasserbade viel Brom entwickelt und zuletzt erstarrt. Die Masse löst sich bis auf wenig braunes Pulver in Wasser; die Lösung, noch einigemal verdunstet und gelöst, bis sich der Rückstand klar löst, liefert durch Verdunsten der Lösung und Trocknen des Rückstandes unter der Glocke über Vitriolöl ein gelbes pulveriges Salz. Dieses gibt, bei abgehaltener Luft erhitzt, Wasser, Sauerstoffgas und Bromdampf und einen gelben Rückstand, welcher Bromuran [Halbbrom-Uranoxydul?] hält, und beim Glühen an der Luft Oxydoxydul lässt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 77).

Das gelbe Salz, ungefähre Berechnung.			RAMMELSBURG.
4U ³ O ³	576	53,57	53,77
3BrO ³	355,2	33,03	32,23
16HO	144	13,40	14,00
	1075,2	100,00	100,00

Uran und Chlor.

A. *Dreiviertel-Chloruran*. — Man leitet über, in einer Röhre fast bis zum Verdampfen erhitztes Einfach-Chloruran so lange trocknes Wasserstoffgas, als sich Salzsäure bildet. $4\text{UCl} + \text{H} = \text{U}^4\text{Cl}^3 + \text{HCl}$. — Dunkelbraune, grobfaserige, wenig flüchtige Masse. — Löst sich sehr leicht in Wasser. Die purpurne Lösung verwandelt sich in einigen Augenblicken unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Abscheidung eines rothen Pulvers, welches wohl ein Oxyd des Urans ist, in die grüne Lösung des Einfach-Chlorurans. PELIGOT. Das Verhältniss der so eben bereiteten wässrigen Lösung gegen Ammoniak s. bei den Suboxyden des Urans (II, 585, unten). — Nach RAMMELSBURG erhält man dasselbe Chloruran beim Glühen des Einfach-Chlorurans in Ammoniakgas.

			PELIGOT.
4U	240	69,33	69,1
3Cl	106,2	30,67	30,6
U ⁴ Cl ³	346,2	100,00	99,7

B. *Einfach-Chloruran*. — Trocknes salzsaures Gas wirkt nicht auf glühendes Oxydul. — Das Uran verbrennt im Chlorgas mit lebhaftem Feuer zu Einfach-Chloruran. — Man leitet trocknes Chlorgas über ein inniges Gemenge von Kohle und irgend einem Oxyde des Urans, welches in einer strengflüssigen Glasröhre zuerst gelinde erhitzt wird, um im schwächern Strom des Chlorgases die Feuchtigkeit zu entfernen, hierauf im stärkern Strom heftig und anhaltend. [612] Das sich in Gesellschaft von kohlen-saurem und Chlor-Gas in rothen Dämpfen verflüchtigende Chloruran verdichtet sich in der Röhre nahe an ihrem erhitzten Theil. Man schmelzt die Röhre zwischen Chloruran und Kohle ab, und am andern Ende ebenfalls zu. PELIGOT. Man nehme auf 1 Th. Uranoxydoxydul höchstens $\frac{1}{4}$ Th. Kohle; das sich größtentheils am Orte des Gemenges absetzende Chloruran ist dann mit weniger Kohle gemengt. Da, wo das Chlor zum Gemenge tritt, bilden sich lange Nadeln von Chlor-Uranoxydul. RAMMELSBURG. — Dunkelgrüne, metallglänzende, regelmässige Oktaeder, in der Glühhitze in rothen Dämpfen zu verflüchtigen und zu sublimiren. PELIGOT.

			PELIGOT, im Mittel.	RAMMELSBURG.
U	60	62,89	61,14	
Cl	35,4	37,11	37,86	35,983
UCl	95,4	100,00	99,00	

PELIGOT erhielt bei 6 Analysen im Mittel 71,333 Proc. Uranoxydoxydul; dieses, als U³O³ genommen, gibt $250:240 = 71,333:61,14$; also 61,14 Uran, und nicht, wie PELIGOT berechnet, 62,9.

Wässriges Einfach-Chloruran oder einfach-salzsaures Uranoxydul. — 1. Das Einfach-Chloruran verbreitet an der Luft Nebel von Salzsäure, noch stärker bei Zusatz von Wasser, wegen der Wärmeentwicklung, und löst sich sehr leicht in Wasser. PELIGOT. Es löst sich in Wasser unter Zischen. RAMMELSBURG. Die dunkel smaragdgrüne Lösung

verliert beim Abdampfen viel Salzsäure, und lässt einen amorphen Rückstand, völlig in Wasser löslich, der sich bei stärkerem Glühen an der Luft in Uranoxydoxydul verwandelt. Auch beim Verdunsten im Vacuum lässt die Lösung eine nicht krystallische, grüne, harzähnliche, zerfließliche Masse, vom Einfach-Chloruran verschieden. PELIGOT. — Die grüne Lösung des Einfach-Chlorurans wird beim Kochen und Abdampfen unter Entwicklung von Salzsäure und Absatz eines schwarzen, sehr zarten, durch das Filter gehenden Pulvers, welches Uranoxydul zu sein scheint, braun und undurchsichtig, und behält diese Farbe 24 Stunden lang; Ammoniak fällt aus der braunen Lösung, wie aus der grünen, Oxydulhydrat. BERZELIUS. Dieses geht beim Auswaschen an der Luft in Oxydoxydulhydrat über. RAMMELSBURG. — 2. Aus der dem Sonnenlichte dargebotenen Lösung des salzsauren Uranoxyds in Aether fällt unter Entfärbung derselben salzsaures Uranoxydul in grünen Flocken nieder, die sich zu einer salbendicken, schwarzgrünen, mit derselben Farbe in Wasser löslichen Flüssigkeit vereinigen. GEHLEN (*A. Gehl.* 3, 569).

C. *Salzsaures Uranoxyd-Oxydul.* — Concentrirte Salzsäure gibt mit grünem Uranoxydoxydul eine bouteillengrüne Lösung, die sich an der Luft durch Bildung von Oxydsalz heller färbt, und daran zu einer nicht krystallischen Masse eintrocknet. ARFVEDSON.

D. *Chlor-Uranoxydul.* — *Chlor-Uranyl, Chlorure d'Uranile* von PELIGOT. — Leitet man trocknes Chlorgas über rothglühendes Uranoxydul, so füllt sich die Röhre mit einem [613] pomeranzengelben Dampf von Chloruranoxxydul. PELIGOT. $2\text{UO} + \text{Cl} = 2(\text{UO},\text{Cl})$. — Hält das Oxydul etwas Oxydoxydul beigemischt, so bleibt beim Auflösen der Verbindung Uranoxyd zurück. PELIGOT. — Gelb, krystallisch, leicht schmelzbar, wie es scheint, nicht sehr verdampfbar. — Zerfällt, mit Kalium erhitzt, in Chlorkalium und Uranoxydul. $2\text{UO},\text{Cl} + \text{K} = 2\text{UO} + \text{KCl}$. Sehr zerfließlich. PELIGOT.

PELIGOT, im Mittel.

2UO	136	79,34	79,6
Cl	35,4	20,66	20,4
2UO,Cl	171,4	100,00	100,0

Lässt sich 1) mit PELIGOT betrachten als $\text{U}^2\text{O}^2 + \text{Cl}$, d. h. als Chloruranyl; 2) mit BERZELIUS als $2\text{U}^2\text{O}^3, \text{U}^2\text{Cl}^3$, d. h. als Verbindung von 2 At. Uranoxyd mit 1 At. Anderthalb-Chloruran; 3) als $\text{U}^2\text{O}^2\text{Cl}$, d. h. als Uranoxyd, in welchem das dritte At. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Jedenfalls hat diese Verbindung Aehnlichkeit mit COCl , SO^2Cl , und CrO^2Cl .

E. *Einfach-salzsaures Uranoxyd.* — 1. Durch Auflösen des Chloruranoxxyduls in Wasser. $\text{U}^2\text{O}^2\text{Cl} + \text{HO} = \text{U}^2\text{O}^3, \text{HCl}$. — 2. Man oxydirt das salzsaure Uranoxydul oder Uranoxyd-Oxydul durch Luft oder Salpetersäure. — Die gelbe Lösung liefert beim Abdampfen nach KLAPROTH gelbgrüne, an der Luft verwitternde, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle, welche geschoben 4seitige Tafeln zu sein scheinen; nach LECANU einige sehr zerfließliche Nadeln, welche Lackmus kaum röthen; nach ARFVEDSON trocknet die Auflösung zu einem nicht krystallisirenden, sehr zerfließlichen Syrup ein.

F. *Chlorsaures Uranoxydul.* — Die grüne Lösung des Oxydulhydrats zersetzt sich, besonders schnell beim Erwärmen, unter Entwicklung von Chlor, und gelber Färbung durch gebildetes salzsaures Uranoxyd. RAMMELSBURG.

G. *Ueberchlorsaures Uranoxydul*. — Die dunkelgrüne Lösung des Hydrats in wässriger Ueberchlorsäure lässt sich weder über Vitriolöl, noch im Wasserbade, durch welches ein Theil in salzsaures Uranoxyd verwandelt wird, zur Trockne bringen. RAMMELSBURG.

Uran und Fluor.

Fluoruran und flusssaures Uranoxyd. — Die gelbe Lösung des Uranoxyds in wässriger Flusssäure gibt beim Abdampfen, unter Auswintern, eine weiße, nicht krystallische, pulverige Rinde, welche nach dem Austrocknen unverändert in Wasser löslich ist. — Das Fluoruran bildet mit Fluoralkalien gelbe, krystallisirbare, in Wasser lösliche Verbindungen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 34).

Uran und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Uranoxyd*. — a. *Basisches*. — Bildet sich beim gelinden Erhitzen des einfach-sauren Salzes, bis [614] es pomeranzengelb geworden ist, worauf man das noch unzersetzte einfach-saure Salz (nebst etwas basischem) durch Wasser hinwegnimmt. — Gelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, welches 0,92 Oxyd enthält. BUCHOLZ. Pomeranzengelb, lässt beim Glühen zuerst U^3O^4 , dann U^4O^5 . PELIGOT.

b. *Einfach*. — Man löst Uranoxydul, Uranoxyd-Oxydul oder Uranoxyd in verdünnter Salpetersäure und dampft zum Krystallisiren ab. Die Darstellung nach PELIGOT und EBELINEN s. (II, 588 u. 589). — Citrongelbe Säulen, BUCHOLZ; ins Grünliche spielend, Lackmus röthend, LECANU. X-System 2- u. 2-gliedrig. Rectanguläre Säule (m- und t-Flächen), mit den a-Flächen des Rhombenoktaeders zugespitzt, der Scheitel durch die p-Fläche abgestumpft. a : m = 123° ; a : t = $116^\circ 30'$. HABERLE (*A. Gehl.* 4, 146). Außerdem auch l-Flächen. a : t = $116^\circ 30'$; l : t = $121^\circ 20'$; l : m = $120^\circ 45'$; l : l = $117^\circ 20'$; a : a = 127° . PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 48).

			PELIGOT.	KÜHN.
U^2O^3	144	57,14	57,05	58,57
NO^5	54	21,43	21,46	21,38
6H ₂ O	54	21,43	22,50	
$U^2O^3, NO^5 + 6Aq$	252	100,00	101,01	

Das krystallisirte Salz ist bei 15 bis 20° luftbeständig. LECANU. Es verwittert in warmer trockner Luft zu einem gelben Pulver, BUCHOLZ, eben so im Vacuum, unter Verlust von 3 At. Wasser, PELIGOT. Beim Erwärmen schmilzt es im Krystallwasser, färbt sich unter Verlust von Wasser und Säure röthlichgelb, und wird in der Glühhitze zu Oxyd-oxydul, BUCHOLZ. Hat es, bei gelinder Wärme geschmolzen, sein Krystallwasser größtentheils verloren, so stellt es noch eine gelbe Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu durchsichtigen Säulen erstarrt, die an der Luft durch Aufnahme von Wasser bald undurchsichtig werden. PELIGOT. Nach ARFVEDSON bildet sich bei mäßigem Erhitzen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, salpetrigsaures Uranoxyd, welches dann beim anfangenden Glühen, unter Entwicklung salpetriger Säure, Oxyd-oxydul lässt, ohne dass etwa zuerst reines Oxyd zurückbleibt. — Das

Salz schmilzt auf glühenden Kohlen und verpufft dann, dem Salpeter ähnlich. LECANU. — Die weingeistige Auflösung, bis zu 38° erwärmt, erhitzt sich von selbst, kommt ins lebhafteste Kochen, entwickelt Salpetersäure und setzt sehr viel von einem citrongelben Pulver ab, welches fast reines Uranoxyd zu sein scheint. BUCHOLZ. vgl. MALAGUTI (II, 594). Die Auflösung des salpetersauren Uranoxyds in Schwefeläther setzt am Sonnenlichte, unter Bildung von Salpetersäure, viel Uranoxyd-Oxydul ab, nebst einer wässrigen, durch Uranoxydulsalz grün gefärbten Flüssigkeit. BUCHOLZ. — In $\frac{1}{2}$ kaltem Wasser mit grügelber Farbe auflöslich, an feuchter Luft zerfließend. Auflöslich in 0,3 absolutem Weingeist, und leicht in Schwefeläther. BUCHOLZ.

[615] c. *Dreifach*. — $U^{2O^3}, 3NO^5$. — Ist leichter krystallisirbar und weniger in Wasser löslich, als b, und verwittert an der Luft. BERZELIUS. — Nach LECANU gibt eine Auflösung von Uranoxyd in überschüssiger Salpetersäure beim Abdampfen eine schön grüne, nicht krystallische, an der Luft zerfließende Masse. — Nach EBELMEN gibt es kein Salz, welches auf 1 At. U^{2O^3} mehr als 1 At. NO^5 hält. [Diese Angabe bestätigt auch PELIGOT, (*N. Ann. Chim. Phys.* 12, 557), welcher nur das einfache Salz mit 6 At. Wasser erhalten konnte. W.]

B. *Uranoxyd-Ammoniak*. — Fällt beim Vermischen des salz- und salpeter-sauren Uranoxyds mit überschüssigem Ammoniak im gewässerten Zustande als ein gelbes Pulver nieder. Dieses bleibt noch über 100° unverändert, verliert in stärkerer Hitze Stickgas, Ammoniak und Wasser, und wird zu Uranoxydul. Es löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. ARFVEDSON. Es löst sich ein wenig in reinem, nicht in Salmiak-haltendem Wasser. BERZELIUS. — Es hält 90 Proc. Uranoxyd. Es lässt sich durch Kochen mit Wasser nicht vom Ammoniak befreien. Es löst sich in anderthalb-kohlensaurem Ammoniak zum folgenden Salze D. PELIGOT.

C. *Kohlensaures Uranoxydul-Ammoniak*. — Kohlensaures Ammoniak gibt mit Uranoxydulsalzen einen dunkelgrünen Niederschlag, der sich in überschüssigem kohlensauren Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löst. Die Lösung, bei gelinder Wärme abgedampft, setzt unter Kohlensäureentwicklung zuerst Oxydulhydrat, dann Oxydammoniak ab. RAMMELSBURG. — Auch der hellgrüne Niederschlag, welchen kohlensaures Ammoniak mit schwefelsaurem Uranoxyd-Oxydul erzeugt, löst sich in einem Ueberschusse des ersteren mit hellgrüner Farbe auf. Diese Lösung lässt beim Erhitzen das Uranoxyd-Oxydul, frei von Kohlensäure, fallen. ARFVEDSON.

D. *Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak*. — a. *Neutrales*. — Man löst kohlensaures Uranoxyd oder Uranoxyd-Ammoniak in erwärmtem wässrigen anderthalb-kohlensauren Ammoniak, und lässt das citrongelbe Filtrat zum Krystallisiren erkalten, BERZELIUS, oder freiwillig verdunsten, LECANU, PELIGOT. — EBELMEN digerirt überschüssiges Uranoxyd-Ammoniak bei 60 bis 70° mit dem kohlensauren Ammoniak, filtrirt warm und lässt krystallisiren. Mit der Mutterlauge lässt sich wiederum das ungelöst gebliebene Uranoxyd-Ammoniak behandeln. — DELFFS (*Pogg.* 55, 229) schüttelt das Uranoxyd-Ammoniak einige Minuten in einer verschlossenen Flasche bei 35° mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, filtrirt, ohne durch das Waschwasser das Filtrat zu verdünnen, und lässt erkalten.

Citrongelbe, durchsichtige, luftbeständige Säulen. BERZELIUS, LECANU, PELIGOT. Schwefelgelb, undurchsichtig. DELFFS. X-System 2- u. 1-gliedrig. Fig. 85, nebst m-Fläche; die f-Fläche größer; $\alpha : t = 135^\circ 45'$;

$\alpha : u = 150^\circ$; $l : t = 90^\circ$; $l : f$ nach hinten $= 96^\circ$; $t : u^1 = 132^\circ 30'$; $u^1 : m = 137^\circ 30'$; $u^1 : u = 95^\circ$; $m : t = 90^\circ$. PREVOSTAYE (N. Ann. Chim. Phys. 5, 49).

[616]

	Krystallisirt.	DELFES.			
		EBELMEN.		a	b
2NH ³	34	12,98	12,63	11,33	11,80
U ² O ³	144	54,96	54,89	55,47	57,19
3 CO ²	66	25,19	25,43	23,98	24,72
2 HO	18	6,87	7,76	9,22	6,29
2(NH ⁴ O, CO ²) + U ² O ³ , CO ²	262	100,00	100,71	100,00	100,00

EBELMEN und DELFES unter a analysirten das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknete Salz; sofern letzterer fand, dass dieses bei 100° 3 Proc. verliert, und diesen Verlust bloß als Wasser betrachtete, berechnete er hiernach die Analyse b.

Das Salz hält sich in verschlossenen Gefäßen, welche beim Oeffnen den Geruch nach kohlensaurem Ammoniak zeigen; auch in Luft, welche ein wenig Dampf von kohlensaurem Ammoniak hält; in freier Luft zersetzt es sich sehr langsam unter schwacher Orange-Färbung. Bei 100° erleidet es in einigen Stunden beträchtlichen Gewichtsverlust; bei 200 bis 250° entwickelt es rasch Wasser und kohlensaures Ammoniak und färbt sich orange; der letzte Antheil des kohlensauren Ammoniaks entwickelt sich schwierig; aber bei längerem Erhitzen bis zu 300° bleibt reines ziegelrothes Uranoxyd. Bei raschem Erhitzen im verschlossenen Gefäße lässt das Salz Uranoxydul, welches, auch erst nach dem Erkalten der Luft dargeboten, Feuer fängt, und zu grünem Oxydoxydul verbrennt. EBELMEN. Lässt beim Erhitzen unter Verlust von kohlensaurem Ammoniak zuerst kohlensaures Uranoxyd, dann grünes Oxydoxydul. PELIGOT. — Das Salz löst sich bei 15° in 20 Th. Wasser; reichlicher in solchem, welches kohlensaures Ammoniak hält, EBELMEN; löst sich nicht in reinem Wasser, nur in solchem, welches kohlensaures Ammoniak hält. BERZELIUS. Die Lösung entwickelt beim Kochen kohlensaures Ammoniak, trübt sich und setzt die folgende Verbindung b ab; doch bleibt etwas Uran gelöst. ARFVEDSON. Die wässrige Lösung bräunt sich mit Hydrothion-Ammoniak erst nach längerer Zeit. WITTSTEIN.

b. Mit sehr vorwaltendem Uranoxyd? — 1. Der hellgelbe Niederschlag, welcher beim Kochen der wässrigen Lösung des vorhergehenden Salzes a entsteht. Beim Auswaschen desselben nimmt das Wasser etwas Uranoxyd auf, welches beim Vermischen mit der zuerst abgelaufenen salzigen Flüssigkeit wieder gefällt wird. ARFVEDSON. — Nach ARFVEDSON hält die Verbindung Uranoxyd mit wenig Ammoniak und Kohlensäure; nach PELIGOT ist sie Uranoxyd-Ammoniak; nach EBELMEN ist sie Uranoxyd-Hydrat, welches noch 2 Proc. Ammoniak, aber keine Kohlensäure hält. — 2. Durch Fällen des salpetersauren Uranoxyds mit nicht überschüssigem kohlensauren Ammoniak erhält man einen gelben Niederschlag, der sich beim Auswaschen heller färbt, und sich zuletzt ein wenig in Wasser löst, zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Kochen durch Abscheidung des Uranoxyds zu einer gelben Milch wird. — Der obige Niederschlag löst sich zwar in Säuren unter Aufbrausen, entwickelt aber, für sich erhitzt, Wasser, Kohlensäure und Stickgas, von zersetztem Ammoniak herrührend. BERZELIUS (Pogg. 1, 361).

E. Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniak. — Kleine, dunkelgrüne, kuglich vereinigte Nadeln, leicht in Wasser [617] löslich. Die Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Absatz eines basischen Salzes; beim Kochen mit Kali entwickelt sie Ammoniak unter Fällung von Uranoxydul. RAMMELSBURG.

	Krystallsirt.		RAMMELSBURG.
NH ³	17	9,77	9,09
UO	68	39,08	41,73
2SO ³	80	45,98	43,15
HO	9	5,17	
NH ³ O,SO ³ + UO,SO ³		174	100,00

Weil dem untersuchten Salz etwas von dem folgenden beigemischt war, so entspricht die Analyse nicht ganz der Berechnung. RAMMELSBURG.

F. *Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak*. — Man mischt schwefelsaures Uranoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak und dampft zum Krystallisiren ab. ARFVEDSON. — X-System 2- u. 1-gliedrig. Fig. 102, ohne die Flächen a und b und ohne die 2 Flächen zwischen i und t: i : t = 137 bis 138°; i : u = 103° 30'; u : t = 109° 40' u. s. w. PREVOSTAYE (N. Ann. Chim. Phys. 5; 51). — Das Salz lässt in der Glühhitze Uranoxydoxydul; es ist leicht in Wasser löslich. ARFVEDSON. Wenig löslich. PELIGOT.

	Krystallsirt.		PELIGOT.
NH ³	17	6,34	
U ² O ³	144	53,73	53,7
2SO ³	80	29,55	29,8
3HO	27	10,08	
NH ³ O,SO ³ + U ² O ³ ,SO ³ + 2Aq		268	100,00

G. *Chloruran-Ammoniak*. — 100 Th. Einfach-Chloruran verschlucken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung 5,44 Th. Ammoniakgas. RAMMELSBURG.

NH ³	17	5,61
3UCl	256,2	94,39
3UCl,NH ³		303,2
		100,00

H. *Chlor-Uranoxydul-Ammonium* oder *salzsaures Uranoxyd-Ammoniak*. — *Chloruranyl-Ammonium* von PELIGOT. — Das wässrige Gemisch von salzsaurem Uranoxyd und Salmiak, bis zur Syrupdicke abgedampft, liefert bei längerem Stehen sehr zerfließliche Rhomboeder. PELIGOT.

Berechnung nach PELIGOT.					
	a		Oder:	b	
NH ³	18	7,41	NH ³	17	7,00
U ² O ³	136	56,02	U ² O ³	144	59,31
2Cl	70,8	29,16	2HCl	72,8	29,98
2HO	18	7,41	HO	9	3,71
242,8		100,00	242,8		100,00

Nach a: NH³Cl + U²O³,Cl + 2Aq; nach b: NH³,HCl + U²O³,HCl + Aq.

Uran und Kalium.

Uranoxyd Oxydul gibt, mit Kalium erhitzt, eine Masse, die sich an der Luft entzündet. BERZELIUS.

A. *Uranoxyd-Kali*. — 1. Fällt beim Vermischen der Uranoxydsalze mit überschüssigem Kali als ein hellpomeranzengelbes [618] Pulver nieder, welches beim Glühen, unter Verlust von Wasser, gelbroth wird. ARFVEDSON. — 2. Bildet sich auch beim Schmelzen des Uranoxyds mit überschüssigem kohlen-sauren Kali und Ausziehen des letzteren mit Wasser. BERZELIUS. — 3. Bleibt beim Glühen des kohlen-sauren Uranoxyd-kali's und Ausziehen mit Wasser als ein ziegelrothes Pulver. BERZELIUS. — 4. Man glüht essigsaures Uranoxyd-Kali. WERTHEIM.

	BERZELIUS. WERTHEIM.			
KO	47,2	14,08	12,8	13,99
2U ² O ³	288	85,92	86,8	85,73
KO,2U ² O ³	335,2	100,00	99,6	99,72

Wasserstoffgas reducirt in der Glühhitze nur einen Theil des Uranoxyds, und bildet ein Gemenge von Uranoxyd-Oxydul und von einem Uranoxyd-Kali mit größerem Kaligehalt, welches sich aber auch nicht in Wasser löst, sondern in Salzsäure, welche das Uranoxyd-Oxydul so zart zurücklässt, dass es durchs Filter geht. BERZELIUS.

B. *Kohlensaures Uranoxyd-Kali.* — Das durch reines oder kohlensaures Kali gefällte Uranoxyd löst sich in wässrigem kohlensauren Kali, besonders in doppelt-kohlensaurem, zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich die Verbindung in citrongelben Krystallen oder Krystallrinden abscheidet. CHEVREUL. — Durch Kali gefälltes Uranoxyd löst sich nicht in einfach-kohlensaurem Kali, aber vollständig in zweifach-saurem, womit es digerirt wird; durch Abdampfen der hellgelben Lösung in gelinder Wärme erhält man eine citrongelbe Rinde, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. EBELMEN.

	EBELMEN.		
2KO	94,4	31,01	31,12
U ² O ³	144	47,31	47,13
3CO ²	66	21,68	21,83
HO	.	.	0,40
2(KO,CO ²) + U ² O ³ ,CO ²	304,4	100,00	100,48

Verliert bei 300° Kohlensäure und färbt sich durch Bildung von Uranoxyd-Kali pomeranzengelb. EBELMEN. Lässt nach dem Glühen ein ziegelrothes Gemenge von Uranoxyd-Kali und kohlensaurem Kali. BERZELIUS. $2[2(KO,CO^2) + (U^{2O3},CO^2)] = 3(KO,CO^2) + KO,2U^{2O3} + 3CO^2$. — Löst sich unzersetzt in 13,5 Th. Wasser von 15°, in weniger warmem, mit citrongelber Farbe. Die Lösung von 1 Th. Salz in 333 Th. Wasser ist noch stark citrongelb, in 1332 blassgelb, in 2664 Th. noch blasser, in 5328 Th. sehr blass, in 10656 Th. farblos; doch trübt sich letztere Lösung noch mit Kali und gibt nach einigen Stunden pomeranzengelbe Flocken von Uranoxydkali. Kochendes Wasser, wenn es nicht etwas Kali hält, löst das Salz unter theilweiser Zersetzung und Fällung von Uranoxydkali; dasselbe fällt auch aus der kalten Lösung, wenn sie stark verdünnt wird, und kein überschüssiges kohlensaures Kali hält, nach einiger Zeit nieder. Aetzkali fällt aus der Lösung sämmtliches [619] Uranoxyd, auch wenn viel überschüssiges kohlensaures Kali vorhanden ist, als Uranoxydkali. Säuren, nicht im Ueberschuss angewandt, geben denselben hellgelben Niederschlag, welchen wenig kohlensaures Kali in einem Uranoxydsalze erzeugt. In Weingeist ist das Salz völlig unlöslich. EBELMEN.

[*Schwefeluran-Schwefelkalium mit Uranoxyd-Kali.* — Man fällt salpeter- oder salz-saures Uranoxyd mit Hydrothionammoniak. Der anfangs braune Niederschlag wird allmählig rothbraun und in 24—48 Stunden blutroth. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit heissem Wasser ist die Farbe etwas dunkler und weniger lebhaft. Durch Kochen mit Kalilauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wird er in die entsprechende Kaliumverbindung übergeführt, welche dieselbe Farbe, aber pulverige Beschaffenheit hat. PATERA.

	Berechnung. PATERA.	
46 U	65,9	65,57
24 K	10,8	10,60
7 S	1,4	1,44
63 HO	14,8	7,50
147 O	7,1	14,89
$2UO_3,KS + 21(2UO_3,KO + 3HO)$	100,0	100,00

Wird der durch Hydrothionammoniak erhaltene Niederschlag mit Chlorbaryum oder Chlorstrontium gekocht, so erhält man die entsprechenden Baryum- und Strontium-Verbindungen. PATERA (*J. pr. Chem.* 51, 122). L.]

C. *Schwefelsaures Uranoxydul-Kali.* — Die Lösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Uranoxydul gibt bei freiwilligem Verdunsten eine grüne, schwer in Wasser lösliche Krystallrinde, welche noch unter der Glühhitze, unter höherer Oxydation des Urans, Schwefelsäure und schweflige Säure entwickelt. RAMMELSBURG.

	RAMMELSBURG.		
KO	47,2	15,12	15,29
2UO	136	43,56	44,21
3SO ³	120	38,44	
HO	9	2,88	
$KO,SO_3 + 2(UO,SO_3) + Aq$	312,2	100,00	

D. *Schwefelsaures Uranoxyd-Oxydul-Kali.* — Ein in Wasser nicht oder wenig lösliches graugrünes Pulver. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Uranoxyd-Kali.* — Man dampft ein Gemisch von wässrigem schwefelsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Kali zum Krystallisiren ab, und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. ARFVEDSON. — Citrongelbes, krystallisch-körniges Salz, ARFVEDSON, nicht oktaedrisch, BERZELIUS, warzenförmig-krystallisch, PELIGOT. Luftbeständige Krystallrinde. EBELMEN.

	Krystallisirt.	BERZELIUS.			
		EBELMEN.	a	b	
KO	47,2	16,32	15,833	14,60	
U ³ O ³	144	49,80	52,833	50,84	
2SO ³	80	27,66	27,834	28,20	
2HO	18	6,22	3,500	6,50	
$KO,SO_3 + U^3O_3,SO_3 + 2 Aq$	289,2	100,00	99,83	100,000	100,14

Das von BERZELIUS untersuchte Salz b war aus einer mit überschüssiger Säure versehenen Flüssigkeit krystallisirt. ARFVEDSON fand im entwässerten Salz 13,26 Proc. Kali, 58,06 Uranoxyd und 28,68 Schwefelsäure. Weingeist entzieht diesem Salze nach BERZELIUS $\frac{1}{5}$ seines schwefelsauren Uranoxyds.

Das krystallisirte Salz verliert beim Erhitzen sein Wasser (bei 120° vollständig, EBELMEN) und schmilzt völlig in der Rothglühhitze; nach dem Erkalten erscheint es grünlichgelb, ist jedoch nur höchst wenig (gar nicht, EBELMEN) zersetzt, und noch mit rein gelber Farbe in Wasser löslich. BERZELIUS. — Das Salz löst sich in 9 Th. Wasser von 22°, in 5,1 Th. kochendem. Ammoniak oder Hydrothion-Ammoniak fällt aus der Lösung Uranoxyd, welches noch Kali hält. EBELMEN. Weingeist löst das Salz nicht, und fällt es aus seiner weingeistigen Lösung. BERZELIUS. [620] F. *Chlor-Uranoxydul-Kalium.* — *Chloruranytkalium* von PELIGOT, der zuerst die Gegenwart von Sauerstoff in dieser Verbindung nachwies. — Durch Erwärmen der gewässerten Krystalle (s. u.) etwas über 100° erhält man die trockne Verbindung. — Dieselbe schmilzt bei aufangendem

Glühen. ARFVEDSON. Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalium unter heftiger Feuerentwicklung in Uranoxydul und Chlorkalium. BEREZLIUS. — Sie verwandelt sich, in Wasserstoffgas geglüht, unter Aufwallen und Salzsäurebildung, in eine dunkle, undurchsichtige Masse, ohne sich, selbst bei mehrstündiger Einwirkung des Wasserstoffgases, völlig zu zersetzen, so dass Wasser zwar Uranoxydul lässt, jedoch, neben dem Chlorkalium, ziemlich viel Einfach-Chloruran aus der Masse aufnimmt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, färbt sie sich unter theilweiser Zersetzung und Chlorentwicklung grün. ARFVEDSON. Bei starkem Glühen lässt sie geschmolzenes Chlorkalium, in welchem glänzende Krystall-schuppen von Uranoxydul schwimmen. PELIGOT. $KCl + 2UO,Cl = KCl + 2UO + Cl$.

Gewässertes Chlor-Uranoxydul-Kalium oder *salzsaures Uranoxyd-Kali*. — Man dampft ein Gemisch von salzsaurem Uranoxyd mit überschüssigem salzsauren Kali ab. Waltet letzteres nicht vor, so krystallisirt das Doppelsalz schwierig; da jedoch Doppelsatz und Chlorkalium ungefähr gleich leicht krystallisiren, so muss man beide Arten von Krystallen durch Ausschüßen scheiden. ARFVEDSON. — PELIGOT empfiehlt, das Gemisch vor dem Abdampfen mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure zu versetzen. — Citrongelbe, schiefe, 4seitige Säulen und rhombische Tafeln. X-System 1- u. 1-gliedrig. Fig. 129, ohne u-, v- und z-Flächen; $y : q = 119^\circ 45'$; $y : d = 124^\circ 30'$; $y : e = 133^\circ 5'$; $d : k$ nach unten $= 136^\circ 30'$; $e : s$ nach unten $= 143^\circ$ u. s. w. PREVOSTAYE (N. Ann. Chim. Phys. 6, 165). — Verliert etwas über 100° sein Wasser. Löst sich sehr leicht in Wasser; aber die Lösung liefert beim Verdampfen Krystalle von Chlorkalium, während salzsaures Uranoxyd gelöst bleibt. PELIGOT.

	Krystallisirt.		PELIGOT.
K	39,2	14,85	13,95
2UO	136	51,51	50,47
2Cl	70,8	26,82	26,75
2HO	18	6,82	7,30
$KCl, U^2O^2Cl + 2 Aq$	264	100,00	98,47

$= KO, HCl + U^2O^3, HCl$. — ARFVEDSON fand in den Krystallen: Kali 17,37, Uranoxyd 35,65, hyp. trockne Salzsäure 20,50, Wasser 6,49.

Uran und Natrium.

A. *Uranoxyd-Natron*. — Bleibt beim Glühen des essigsauren Uranoxyd-Natrons. Rein gelb. Hält 1 At. Natron auf 2 Uranoxyd. WERTHEIM.

B. *Kohlensaures Uranoxyd-Natron*. — Das durch kohlensaures Natron gefällte Uranoxyd löst sich in einem Ueberschuss des Natronsalzes mit gelber Farbe auf. Durch [621] Abdampfen einer Lösung des Uranoxydnatrons in erwärmtem wässrigen 2fach-kohlensauren Natron erhielt EBELMEN Krystallrinden.

Uranoxydoxydul oder Oxyd löst sich nicht in kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf der Kohle auf, ertheilt jedoch einer gröfseren Menge von kohlensaurem Natron, indem sich Uranoxyd-Natron darin vertheilt, eine (auch im Reductionsfeuer bleibende) gelbbraune Farbe, und zieht sich bei gröfseren Mengen kohlensauren Natrons damit in die Kohle, ohne Reduction. BEREZLIUS.

C. Mit Borax bildet das Uranoxyd in der innern Löthrohrflamme, sich in Oxydul verwandelnd, ein schmutzig-grünes Glas, welches, wenn es genug Oxydul hält, durch schwaches stofsweises Blasen schwarz wird; in der äufsern Flamme, auf Platin, ein dunkelgelbes Glas. BEREZLIUS.

[D. *Pyrophosphorsaures Uranoxyd-Natron*. Von rein gelber Farbe, sehr leicht löslich. Die Lösung lässt sich zum dicken Gummi eindampfen ohne zu krystallisiren. Wird durch Hydrothionsäure oder Hydrothion-Ammoniak nicht zersetzt. *PERSOZ. (N. Ann. Chim. Phys.* 65, 163). *W.*]

E. Mit Phosphorsalz erhält man in der innern Löthrohrflamme ein, besonders nach dem Abkühlen, schön grünes Glas; in der äußern, auf Platin, ein in der Hitze gelbes, in der Kälte blassgrünlichgelbes. *BERZELIUS*.

Uran und Baryum.

Uranoxyd-Baryt. — 1. Man schlägt die kochende Lösung des salzsauren Uranoxyds und überschüssigen salzsauren Baryts durch überschüssiges Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag auf dem Filter schnell mit kochendem Wasser aus, bevor sich kohlsaurer Baryt beimgt, und trocknet und glüht ihn. *ARFVDSO*N. Hier fällt mit dem uransauren Baryt auch uransaures Ammoniak nieder. *BERZELIUS*. — 2. Man fällt salpetersaures (oder essigsäures, *WERTHEIM*) Uranoxyd durch überschüssiges Barytwasser, und süßt so lange aus, als das Wasser noch Baryt aufnimmt. *BERZELIUS*. — 3. Man glüht essigsäuren Uranoxyd-Baryt. *WERTHEIM*. — 4. Man kocht salpetersaures Uranoxyd mit einem großen Ueberschuss von Barytwasser. *KÜHN (Ann. Pharm.* 41, 337). — Gelbroth, nach dem Pulvern pomeranzengelb. — Verwandelt sich durch Wasserstoffgas in der Glühhitze, unter Wasserbildung, in ein, bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches, Gemenge von Uranoxydul und von Baryt. *BERZELIUS*.

BERZELIUS (2). *WERTHEIM* (2 oder 3). *KÜHN* (4).

BaO	76,6	21,01	21,19	21,43	31,6
2U ² O ³	288	78,99	78,81	77,89	
BaO, 2U ² O ³	364,6	100,00	100,00	99,32	

KÜHN betrachtet die Verbindung (4) als BaO, U²O³, wofür es jedoch an Baryt fehlt.

Uran und Calcium.

A. *Uranoxyd-Kalk*. — Das aus einer Kalk enthaltenden sauren Auflösung durch Ammoniak gefällte Uranoxyd enthält Kalk. *BUCHOLZ*. — Auch hält mancher dichte, dunkelgelbe [622] Uranocher, welcher daher beim Glühen zwar Wasser, aber keinen Sauerstoff entwickelt, und gelb bleibt, Kalk und Bleioxyd. *BERZELIUS*.

[B. *Kohlensaurer Uranoxyd-Kalk*. — Findet sich natürlich als *Liebigit* in schelubar amorphen rundlichen Massen mit einem deutlichen Blätterdurchgang nach einer Richtung; durchsichtig, von schön apfelgrüner Farbe und glasigem Bruch. Härte zwischen 2 und 2,5. Verliert bei gelindem Erhitzen Wasser und wird grünlichgrau. Schmilzt nicht bei Rothglühhitze, wird aber schwarz und nach dem Erkalten pomeranzefarbig. Gibt mit Borax in der äußern Flamme ein gelbes, in der innern ein grünes Glas. Löst sich in verdünnter Salzsäure unter starkem Brausen zur gelben Flüssigkeit, die durch Ammoniak und kohlsäures Ammoniak gelb gefällt wird.

	<i>Liebigit.</i>		<i>SMITH.</i>
U ² O ³	144	36,3	35,0
CaO	28	7,1	8,0
2CO ²	44	11,1	10,2
20HO	180	45,5	45,2
U ² O ³ , CO ² + CaO, CO ² + 20Aq	396	10,00	101,4 <i>W.</i>]

C. Phosphorsaurer Uranoxyd-Kalk. — Findet sich natürlich im *Kalk-Uranglimmer* oder *Kalk-Uranit*. — X-System 4gliedrig. Fig. 23, 24, 26, 28, 32, 33. Leicht spaltbar nach p, wenig nach r. Spec. Gew. 3,1; von der Härte des Steinsalzes. Citrongelb, durchsichtig. — Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust strohgelb und undurchsichtig. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter einigem Aufschwellen zu einer schwarzen Rinde von halbkristallischer Oberfläche. Bildet mit kohlensaurem Natron eine gelbe, unschmelzbare Schlacke; zeigt mit Phosphorsalz die Uran-Reaction. Löst sich in Salpetersäure. BERZELIUS.

<i>Uranglimmer</i> von Autun.				PELIGOT.	BERZELIUS.
At.					
BaO	.	.	.	.	1,51
CaO	1	23	6,10	6,20	5,66
U ² O ³	2	288	62,69	63,01	59,37
cPO ⁵	1	71,4	15,54	15,20	14,63
HO	8	72	15,67	15,30	14,90
MgO u. MnO	.	.	.	.	0,19
F, NH ³ u. SnO ²	.	.	.	.	Spur
Bergart	.	.	.	.	2,70
CaO, 2U ² O ³ , cPO ⁵ + 8Aq				459,4	100,00
				99,71	99,06

[D. *Schwefelsaurer Uranoxyd-Kalk*. U²O³, SO³ + CaO, SO³ + 15 HO. — Ein Mineral, welches zusammen mit Liebigit in Begleitung einer unreinen Pechblende in der Nähe von Adrianopel vorkommt, scheint diese Zusammensetzung zu haben. Es wurde *Medjidit* genannt. — Durchsichtig, dunkel bernsteingelb, von unvollkommen krystallischem Gefüge, hornartigem Bruch. Härte ungefähr 2,5. Gibt Wasser bei gelindem Erhitzen und wird citrongelb, schwärzt sich in Rothglühhitze. Verhält sich vor dem Löthrohr mit Borax wie Liebigit. In Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure wenig löslich. SMITH.

<i>Medjidit.</i>		
U ² O ³	144	37,21
CaO	28	7,24
2 SO ²	80	20,67
15 HO	135	34,88
U ² O ³ , SO ³ + CaO, SO ³ + 15 Aq		
	387	100,00 W.]

Uran und Magnium.

Uranoxyd-Bittererde. — Durch Glühen der essigsauren Uranoxyd-Bittererde. — Gelbbraun. Ist MgO, 2U²O³. WERTHEIM. — Der Niederschlag, welchen Ammoniak in einem Gemisch von salpetersaurem Uranoxyd und salpetersaurer Bittererde erzeugt, hält neben dem Uranoxyd Bittererde und Ammoniak. BERZELIUS.

Uran und Silicium.

Gewässertes Fluor-Siliciumuran oder **flusssaures Kieselerde-Uranoxydul**. — Kieselflussssäure gibt mit salzsaurem Uranoxydul einen blaugrünen gelatinösen Niederschlag. Die Flüssigkeit bleibt bei vorwaltender Kieselflussssäure blaugrün gefärbt. Der Niederschlag, bei abgehaltener Luft erhitzt, gibt Wasser, Flussssäure und sublimirte Kieselerde. Er wird durch Kochen mit Kalklage wenig verändert. Er löst sich nach dem Trocknen sehr wenig in Säuren. RAMMELSBURG.

Das Uranoxyd ertheilt Glasflüssen gelbe Farbe mit grünem Schiller.

Uran und Tantal.

Das *Urantantal* scheint *tantalsaures Uranoxydul* zu sein. G. ROSK (Pogg. 48, 555).

Uran und Scheel.

A. *Scheelsaures Uranoxydul*. — Zweifach-scheelsaures Ammoniak fällt salzsaures Uranoxydul bräunlich. Die blassgrüne Flüssigkeit hält noch Scheelsäure mit etwas Uranoxyd. — [623] Kochendes Kali entzieht dem feuchten Niederschlag alle Scheelsäure, dem getrockneten nur einen Theil; Ammoniak entzieht auch dem feuchten nur einen Theil; glühendes kohlen-saures Natron entzieht alle Säure. Salpetersäure löst das Uranoxydul als Oxyd auf, und lässt gelbe Scheelsäure, welche Uranoxyd zurückhält. Das Salz färbt sich mit Salzsäure blau und löst sich zu einer grünen Flüssigkeit, aus welcher Alkalien Uranoxydoxydul fällen. Es löst sich nicht in Vitriolöl. RAMMELSBURG.

RAMMELSBURG.

2UO	136	24,73	25,88
3WO ³	360	63,45	64,84
6HO	54	9,82	9,25
2UO, 3WO ³ + 6Aq	550	100,00	99,97

B. *Scheelsaures Uranoxyd*. — Hellgelb, nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren und in kohlen-saurem Ammoniak löslich. BERZELIUS.

Uran und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Uranoxydul*. — Ueberschüssiges salzsaures Uranoxydul gibt mit einfach-molybdänsaurem Ammoniak einen grün-schwarzen Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit ist dunkelblau, weil sich ein Theil des Uranoxyduls mit einem Theil der Molybdänsäure in gelöst bleibendes Uranoxyd und in blaues Molybdänoxyd verwandelt hat; fügt man daher zu dieser Flüssigkeit mehr molybdänsaures Ammoniak, so entsteht ein dunkel-blauer Niederschlag, ein Gemeng von blauem Molybdänoxyd und von molybdänsaurem Uranoxyd. — Der grün-schwarze Niederschlag, durch anhaltendes Waschen mit heissem Wasser vom blauen Molybdänoxyd befreit, lässt ein bräunliches Pulver von molybdänsaurem Uranoxydul, mit wenig molybdänsaurem Uranoxyd gemengt. Dasselbe verliert beim Glühen 9,07 Proc. Wasser, und schmilzt, unter Sublimation von etwas Molybdänsäure, zu einer gelbgrünen Krystallmasse. Ausserdem hält es 39,5 Proc. Uranoxydul. Kochendes Kali entzieht dem Pulver die Molybdänsäure und lässt dunkles Uranoxydul, etwas Oxyd haltend. Salzsäure löst das Pulver mit grüner Farbe, die beim Verdünnen gelb wird. — Fällt man salzsaures Uranoxydul durch überschüssiges molybdänsaures Ammoniak, so entsteht ein geringer bräunlicher Niederschlag, der schnell dunkelgrün wird, und sich beim Erhitzen in der darüber stehenden dunkelgrünen Flüssigkeit löst. RAMMELSBURG.

B. *Molybdänsaures Uranoxyd*. — Molybdänsaures Ammoniak fällt aus schwefelsaurem Uranoxyd ein blass schwefelgelbes Pulver, welches 56,25 Uranoxyd gegen 43,75 Molybdänsäure enthält, und sowohl durch feuchte Berührung mit Papier, als auch durch längeres Erhitzen blau wird, BRANDES; und sich nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren und kohlen-saurem Ammoniak löst, BERZELIUS.

[624] C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefeluran*. — Man fällt ein Uranoxydsalz durch Dreifach-Schwefelmolybdänkalium. — Dunkelbrauner, luftbeständiger Niederschlag. BERZELIUS.

D. Vierfach-Schwefelmolybdän-Anderthalb-Schwefeluran. — Wässriges Vierfach-Schwefelmolybdänkalium fällt aus Uranoxydsalzen ein dunkelrothes Pulver. **BERZELIUS.**

Uran und Vanad.

Vanadsaures Uranoxyd. — Uranoxydsalze werden sowohl durch einfach-, als durch zweifach-vanadsaures Kali blass citrongelb gefällt. **BERZELIUS.**

Uran und Chrom.

Salzsaures Uranoxydul gibt mit einfach-chromsaurem Kali einen gelbbraunen Niederschlag, in überschüssigem salzsauren Uranoxydul löslich, welcher ein Gemenge von chromsaurem Uranoxyd und Chromoxyd-Uranoxydul zu sein scheint. **RAMMELSBERG.**

Chromsaures Uranoxyd. — a. *Neutraleres?* — Das einfach-chromsaure Kali fällt das salpetersaure Uranoxyd mit ochergelber Farbe. **MOSER.**

b. *Saures?* — Die gelbe herb schmeckende Auflösung des kohlen-sauren Uranoxyds in wässriger Chromsäure liefert feuerrothe, kleine, würfelförmliche Krystalle und Dendriten. Das Salz schmilzt in gelinder Glühhitze mit nur theilweiser Zersetzung; beim Auflösen der dunkelbraunen Masse in Wasser bleibt etwas Chromoxyd und Uranoxydoxydul. **JOHN.**

Fernere Verbindungen des Urans.

Wenn man über die Verbindungen des Uranoxyds mit den Oxyden des Blei's, Eisens, Kupfers u. s. w. in der Glühhitze Wasserstoffgas leitet, so erhält man Substanzen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzünden, und wieder zu uransauren Metalloxyden verbrennen. **ARFVEDSON.** Die Annahme **ARFVEDSONS**, dass sich hierbei Legirungen des Urans mit den genannten Metallen erzeugen, wird durch **PELIGOT'S** Versuche zweifelhaft; vielleicht sind diese Substanzen bloße Gemenge von Blei, Eisen oder Kupfer mit Uranoxydul, da auch dieses nach **PELIGOT** pyrophorisch ist.

[625]

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

M A N G A N.

SCHERLK. *Opusc.* 1, 227; auch *Crell N. Entd.* 1, 112 u. 140.

HJELM. *Crell Ann.* 1787, 1, 158 u. 446.

BERGMAN. *Opusc.* 2, 201.

JOHN. *N. Gehl.* 3, 452; 4, 436.

BERZELIUS. Oxyde des Mangans. *Schw.* 7, 76. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 149; auch *N. Tr.* 2, 2, 359.

BERZELIUS u. ARFVEDSON. *Ann. Chim. Phys.* 6, 204.

ARFVEDSON. Oxyde des Mangans. *Schw.* 42, 202. — Schwefelmangan. *Pogg.* 1, 50.

CHEVREUL. Mineralisches Chamäleon. *Ann. Chim. Phys.* 4, 42; auch *Schw.* 20, 324; auch *N. Tr.* 2, 1, 188.

CHEVILLOT u. EDWARDS. Mineralisches Chamäleon. *Ann. Chim. Phys.* 4, 287

8, 337; auch *N. Tr.* 2, 1, 199; 3, 2, 113; ersteres auch *Schw.* 20, 332.

BERTHIER. Oxyde des Mangans. *Ann. Chim. Phys.* 20, 187.

FORCHHAMMER. Mangan- und Uebermangan-Säure. (*Ann. Phil.* 16, 130; auch *N. Tr.* 6, 1, 277. — Mangan-Oxyde und -Salze. *Ann. Phil.* 17, 50.

- FROMHERZ. Uebermangansäure. *Schw.* 41, 257. — Ferner *Pogg.* 31, 677. — Mangansalze. *Schw.* 44, 327.
- TURNER. Oxyde des Mangans. *Edinb. J. of. Sc.* 4; auch *Phil. Mag. Ann.* 4, 22 u. 96; auch *Kastn. Arch.* 14, 359 u. 424; *Ausz. Schw.* 56, 166; *Ausz. Pogg.* 14, 211.
- BRANDES. Mangansalze. *Pogg.* 20, 556.
- MITSCHEKELICH. Mangansäure und Uebermangansäure. *Pogg.* 25, 287; auch *Schw.* 63, 62.
- BACHMANN. *Zeitschr. Phys. Math.* 4, 312; 6, 172; *Ausz. Schw.* 55, 72; *Zeitschr. Phys. v. W.* 1, 262.

Braunsteinmetall, Magnesium, Manganum, Manganèse.

Geschichte. Der schon länger zum Entfärben des Glases gebrauchte Braunstein (*Magnesia nigra*, wegen Aehnlichkeit mit dem Magnete) wurde früher zu den Eisenerzen gezählt. Durch die Versuche von POTT 1740, von KAIM und WINTERL 1770, und von SCHEELE und BERGMAN 1774 wurde die Verschiedenheit vom Eisen und Eigenthümlichkeit des im Braunstein enthaltenen Metalls erwiesen, welches dann GAHN zuerst für sich darstellte. CHEVILLOT u. EDWARDS zeigten 1818, dass das schon lange bekannte Chamaeleon minerale eine eigene Säure des Mangans enthalte. FORCHHAMMER unterschied 1820 zwei Säuren des Mangans, eine Ansicht, die durch MITSCHEKELICH 1832 volle Bestätigung erhielt.

Vorkommen. Als Manganoxyd-Oxydul; als Manganoxyd; als Manganoxyd-Hydrat; als Hyperoxyd; als Hyperoxyd-Hydrat; als Schwefelmangan; als kohlen-saures Manganoxydul; als kieselsaures Manganoxydul; als kieselsaures Alaun-erde-Manganoxydul; als Manganoxyd-Baryt; als titansaures [626] Manganoxydul; als Manganoxyd-Kupferoxyd; im Helvin; im Erdkobalt. Außerdem in kleiner Menge, oft als färbendes Princip, in vielen kieselsauren Mineralien; in sehr kleiner Menge in den Pflanzen; in höchst geringer in thierischen Körpern.

Darstellung. 1. Irgend ein reines Oxyd des Mangans wird öfters mit Oel angefeuchtet und durchgeglüht, dann, mit wenig Oel zu einem Teig gemacht, in einem Kohlentiegel (II, 414), mit Kohlenpulver bedeckt, dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. JOHN. — 2. Man mengt ein Oxyd des Mangans mit viel weniger Kienrufs, als zu dessen Reduction nöthig ist, presst das mit Oel zu einem Teig gemachte Gemenge in einen Kohlentiegel, bedeckt es mit Kohlenpulver, passt einen Tiegelscherben darauf, den man mit Thon verschmiert, und erhitzt im Essenfeuer 1 Stunde lang. — 3. Braunstein gibt nach PFAFF vor dem Knallgasgebläse ein Metallkorn. — Das nach 1 und 2 erhaltene Mangan hält Kohlenstoff (nach BACHMANN 0,1 bis 2,9 Proc., neben 1,9 Proc. Silicium [der Kohle]). Durch Umschmelzen desselben mit Borax verliert es nach JOHN den Kohlenstoff und wird leichtflüssiger; es könnte jedoch hierbei Boron oder Natrium aufnehmen. — Das Metall wird in einem umgestürzten, mit Quecksilber angefüllten Gefäße, oder unter Steinöl, oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt.

Eigenschaften. Grauweiß, nicht sehr stark metallglänzend; sehr weich, sehr spröde, sehr leicht zersprengbar; von feinkörnigem Gefüge; von 6,85 BERGMANN, 7,0 HJELM, 8,013 JOHN spec. Gewicht. — Schmilzt in heftigem Essenfeuer.

[Nach BERZELIUS kann das Mangan zwei allotropische Zustände eingehen. Bei Reduction mittelst Kohle im Gebläseofen erhält man es mit der bekannten Eigenschaft, sich sowohl in der Luft als im Wasser, unter Wasserstoffentwicklung, zu oxydiren. SEKSTRÖM beobachtete aber, dass, wenn Mangan in Berührung mit Silicium reducirt wird (man erhält dabei ein 6—7 Proc. Silicium haltendes Mangan), ein Regulus erhalten wird, der zwar im Aeufsern nicht von der gewöhnlichen Modification verschieden ist, dem aber alle gewöhnlichen Eigenschaften fehlen, der z. B. sich bei Rothglühhitze nicht oxydirt, und der Einwirkung von Königswasser widersteht. Die Gegenwart der Kieselsäure genügt nicht, um

diese Eigenthümlichkeit zu erklären, insofern Platin in Verbindung mit viel Silicium sich in Königswasser leicht löst. Der Grund muß daher in einer Veränderung des Metalles selbst liegen; vielleicht veranlaßt das Silicium durch einen Uebergang in Si_3 (II, 319) einen gleichzeitigen Uebergang des Mangans in Mn_3 bei einer Temperatur, wo dieses mit reinem Mangan nicht stattfinden könnte. Dieser eigenthümliche Zustand kann die Eigenthümlichkeit des natürlichen kiesel-sauren Manganoxyduls und mancher manganhaltiger Silicate erklären, die sich gegen Säuren ganz indifferent verhalten, selbst gegen Salpetersäure, die doch gewöhnlich niedrigere Oxydationsstufen höher oxydirt. W.]

Atomgewicht 27,6 BERZELIUS; 28 TURNER.

Verbindungen des Mangans.

Mangan und Sauerstoff.

Das Mangan hat nebst dem Eisen und Zink unter den schweren Metallen die größte Affinität gegen den Sauerstoff, und keines von ihnen oxydirt sich so schnell, wie das Mangan, bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft und unter Wasser. Noch schneller oxydirt es sich in allen wässrigen Säuren, theils unter Entwicklung eines eigenthümlich widrig riechenden Wasserstoffgases, theils, wie bei der Salpetersäure, unter Zersetzung der Säure.

Mangan, unter Wasser, bei abgehaltener Luft so lange aufbewahrt, als es noch Wasserstoffgas entwickelt, zerfällt zu einem grünen Oxyd, welches auf 100 Th. Mangan nur 14,9 Sauerstoff hält. JOHN. — Aehnliches fand BACHMANN; das Mangan zerfiel sehr langsam in kaltem, schneller in heißem Wasser, unter Entwicklung von übelriechendem Wasserstoffgas, zu einem grauweißen Oxyd, welches, bei abgehaltener Luft geglüht, grüngrau, und nach dem Erkalten hellgrün wurde; bei einem früheren Versuche halten hierbei 100 Th. Metall 14,25 Sauerstoff aufgenommen (= 28 : 4); bei einem späteren Versuche kamen auf 100 Metall 19,5 Sauerstoff (= 28 : 5,46). Hiernach sollte das durch Wasser gebildete Oxyd ein Suboxyd sein; aber es löste sich nach BACHMANN in Salzsäure ohne alle Entwicklung von Wasserstoffgas zu salzsaurem Manganoxydul.

[627] Man sollte nach diesen Erfahrungen vermuthen, dass das, was man bis dahin für metallisches Mangan hielt, noch Sauerstoff halte, und daher bei der Umwandlung in Oxydul nur noch eine geringere Menge aufnehme; die Angaben von JOHN und BACHMANN bedürfen einer Prüfung. — Nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 350) entwickelt Manganpulver unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber noch weit unter 100° lebhaft Wasserstoffgas, und verwandelt sich in ein gelbbraunes Pulver, welches an der Luft dunkelbraun wird.

Das bei der Lösung in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Wasserstoffgas setzt beim Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoffgas an die Verpuffungsröhre eine weißliche schmierige Materie ab, welche noch den widrigen Geruch des durch Mangan entwickelten Wasserstoffgases zeigt. In einem Strom Sauerstoffgas gelinde erhitzt, wird das Mangan durch sein Verbrennen rothglühend. Das Kohlenoxydgas scheint durch glühendes Mangan nicht zersetzt zu werden. BACHMANN. — Das Mangan reducirt kein einziges Metallsalz, bloß sehr schwach die des Silbers und Goldes. FISCHER. (*Pogg.* 16, 128).

A. Manganoxydul. MnO .

Protoxide de Manganèse.

Bildung. Beim Zusammenstellen des Mangans mit Wasser bei abgehaltener Luft; beim Auflösen des Mangans in irgend einer wässrigen Säure; oft auch beim Einwirken einer Säure auf die höheren Oxydationsstufen des Mangans.

Darstellung. 1. Man glüht gelinde kohlenaures Manganoxydul (oder Manganoxydulhydrat H. DAVY) in, vor der Luft verwahrten Gefäßen, SCHEELE, oder leitet, während man dieses Salz bis zum Glühen erhitzt, Wasserstoffgas darüber, um alle Oxydation von außen zu vermeiden. ARFVEDSON. — 2. Man leitet durch gelinde glühendes Manganoxydoxydul Wasserstoffgas. FORCHHAMMER, TURNER. vgl. FUCHS (*Schw.* 60, 345). — 3. Man setzt Manganoxyd-Oxydul, -Oxyd oder -Hyperoxyd längere Zeit in einem Kohlentiegel einer schwachen Weißglühhitze aus. BERTHIER. — 3. Man glüht kleesaures Manganoxydul bei abgehaltener Luft. LASSAIGNE. — 4. Man glüht ein Gemenge von geschmolzenem Chlormangan mit gleichviel kohlen saurem Natron und etwas Salmiak bis zum Schmelzen und wäscht nach dem Erkalten mit Wasser aus. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 584). — 5. Man glüht kleesaures Manganoxydul in einer Retorte. BACHMANN.

Blassgrün, FORCHHAMMER, pistaciengrün, ARFVEDSON, berggrün, TURNER, dunkelgraugrün, BERZELIUS, grüngaue, LIEBIG u. WÖHLER, bald hellgraugrün, bald blassgrau, GM. (Grünschwartz, H. DAVY). Bei jedesmaligem Erhitzen blassgelb, FORCHHAMMER. Nach schwachem Glühen pulverig, nach stärkerem zusammengebacken; schmilzt nach DESPREZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 322) im Essenfeuer zu einer schön grünen Masse zusammen.

[628]

			FORCHHAMMER.	BERZELIUS u. ARFVEDSON.	H. DAVY.	BERGMAN.
Mn	28	77,78	76,16 bis 76,78	75,07	79	80
O	8	22,22	23,84 „ 23,22	21,93	21	20
MnO	36	100,00	100,00 „ 100,00	100,00	100	100

(MnO = 345,89 + 100 = 445,89. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Verliert für sich bei keiner Temperatur Sauerstoffgas; wird in heftiger Glühhitze durch Kohle, nicht durch Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas zersetzt. Zerfällt beim Glühen mit Hydrothion in Wasser und 123,66 Proc. Schwefelmangan, und beim Glühen mit Schwefel in schweflige Säure und in Manganoxydul-Schwefelmangan. ARFVEDSON.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Manganoxydul-Hydrat.* — Durch Zersetzung eines wässrigen Manganoxydulsalzes durch Kali. — Weiß, flockig. — Enthält nach H. DAVY 24 Procent Wasser. Wird an der Luft schnell braun, zu Oxydhydrat, oder nach PHILLIPS zu Hyperoxydhydrat.

b. Mit Säuren zu *Manganoxydulsalzen*. Das Oxydul hat zu den Säuren eine große Affinität und neutralisirt sie ziemlich vollständig. Die Salze sind meistens in Wasser auflöslich und blassrosenroth oder farblos*). Sie halten starke Glühhitze aus, wenn die Säure fix ist. Sie

*) [VÖLKER (*Ann. Pharm.* 59, 27) hat gezeigt, dass die röthliche Färbung, welche die Manganoxydulsalze namentlich in größeren Mengen zeigen, von der Gegenwart eines höheren Oxydes herrührt und dass die reinen Salze farblos sind. In einigen Fällen wird sie durch eine geringe Menge Kobalt bewirkt, welches gewöhnlich mit dem Mangan zusammen vorkommt; dieses kann leicht ent-
scheiden werden dadurch, dass man zu der Lösung schweflige Säure oder eine organische Substanz setzt, weil alsdann die Farbe, wenn sie von einer höheren Oxydationsstufe herrührt, augenblicklich verschwindet. W.]

verhalten sich gegen Flüsse wie die Oxyde des Mangans (s. Mangan und Natrium). Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich in Salzsäure. — Die in Wasser löslichen schmecken zusammenziehend. Das in der Lösung enthaltene Oxydul geht durch Luft, Salpetersäure oder Chlor nicht in eine höhere Oxydationsstufe über. Chlorkalk nach PHILLIPS und unterchlorige Säure, sehr langsam, nach BALARD, fallen daraus Hyperoxydhydrat; ebenso Bromsäure, RAMMELSBERG, oder bromsaures Kali bei Zusatz von Vitriolöl, oder, in der Hitze, chlorsaures Kali mit Vitriolöl (bei wenig chlorsaurem Kali erfolgt blofs röthliche Färbung). SIMON (*Repert.* 65, 208). — Aus der Lösung lässt sich das Mangan durch andere Metalle nicht reduciren. Aetzendes Kali und Natron fällt daraus alles Mangan als weisses Oxydulhydrat, sich an der Luft schnell bräunend. — Ammoniak fällt auch bei grossem Ueberschusse aus der neutralen Lösung blofs die Hälfte des Oxyduls als weisses, sich an der Luft bräunendes Hydrat, während die andere Hälfte mit dem gebildeten Ammoniaksalze ein bei abgehaltener Luft durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet z. B. $2(\text{MnO}, \text{SO}^3) + \text{NH}^3 = (\text{NH}^3, \text{SO}^3 + \text{MnO}, \text{SO}^3) + \text{MnO}$. Hält daher die Lösung wenigstens eben so viel freie Säure, wie gebundene, oder eine entsprechende Menge eines Ammoniaksalzes, so gibt Ammoniak keinen Niederschlag, weil das sich bildende oder bereits vorhandene Ammoniaksalz mit dem Mangansalz ein durch Ammoniak nicht zersetzbares [629] Doppelsalz bildet. Aus demselben Grunde löst sich das durch irgend ein Alkali gefällte Manganoxxydulhydrat in schwefel-, salz- oder salpetersaurem Ammoniak wieder auf, unter Freiwerden von Ammoniak. Aber solche Gemische von Manganoxxydul-Ammoniak-Doppelsalz mit überschüssigem Ammoniak trüben sich allmählig an der Luft und setzen bei hinreichendem Ammoniak alles Mangan als braunes Oxydhydrat ab. Hier wirkt zu gleicher Zeit die Affinität des überschüssigen Ammoniaks zu der mit dem Manganoxxydul verbundenen Säure, und die des Sauerstoffs der Luft zum Manganoxxydul. — Einfach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt weisses, sich an der Luft nicht bräunendes, wenig in kalter Salmiaklösung lösliches kohlensaures Manganoxxydul. — Zweifach kohlensaures Kali fällt die concentrirte Lösung sogleich, trübt die verdünnte wenig, und wenn dieselbe etwas freie Säure hält, wodurch überschüssige Kohlensäure frei wird, gar nicht. — Es bildet sich hierbei 2fach kohlensaures Manganoxxydul, welches nur bei grösseren Wassermengen bestehen kann; aber bei längerem Stehen an der Luft scheidet sich unter Entweichen der Kohlensäure weisses einfach kohlensaures Manganoxxydul ab. — Kohlensaurer Kalk fällt auch in der Hitze nicht die Manganoxxydulsalze. FUCHS (*Schw.* 62, 192). Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde fällt sie zwar nicht in der Kälte, aber vollständig in der Hitze. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). Kohlensäure und noch schneller gebrannte Bittererde fallen beim Kochen das Mangan vollständig. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 482). — Phosphorsaures Natron fällt weisses, sich an der Luft nicht veränderndes phosphorsaures Manganoxxydul (bis zur 500fachen Verdünnung, PFAFF). — Hydrothiongas oder Hydrothionwasser fällt nicht die Manganoxxydulsalze, welche eine stärkere Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure halten, auch wenn diese durchaus nicht vorwaltet. Höchstens entsteht eine geringe weisse Trübung von einer Spur gewässerten Schwefelmangans, welches bei Zusatz von wenig Säure verschwindet. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 114). Fügt man aber dann Ammo-

niak hinzu, oder versetzt die Manganlösung mit Hydrothion-Alkali, so wird das Mangan vollständig als fleischrothes gewässertes Schwefelmangan (oder Hydrothion-Manganoxydul) gefällt, welches sich im Ueberschuss des Hydrothionalkali's nicht löst, dagegen leicht in concentrirter Essigsäure, und welches sich bei Luftzutritt braunschwarz färbt. Bei Gegenwart von wenig Eisen erscheint der Niederschlag braun oder schwarz. Schwefligsaures Kali (nicht schwefligsaures Ammoniak) fällt aus den Mangansalzen beim Kochen schwefelsaures Manganoxydul. BERTHIER. — Arsensaures Natron fällt weißes arsensaures Manganoxydul. — Kleesäure fällt aus concentrirten (nicht aus verdünnten) Lösungen nach einiger Zeit ein weißes Krystallpulver von kleesaurem Manganoxydul, in Salz- oder Schwefel-Säure, nicht in Kleesäure löslich. Kleesäure Alkalien bewirken auch in verdünnten Lösungen denselben Niederschlag; jedoch nicht bei Gegenwart von Salmiak oder bei großem Ueberschuss [630] des kleesauren Alkali's. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt (bis zu 6000facher Verdünnung, PFAFF) einen weißen (bei Gegenwart von Kupfer röthlichen) Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löst, jedoch nach OTTO (*Ann. Pharm.* 42, 348) nicht, wenn die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Cyaneisen-Kalium oder Salmiak und andern Salzen hält. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt einen braun-gelben, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Keine Fällung bewirken: Chromsaures Kali, bernsteinsaure und benzoesaure Alkalien und Galläpfeltinctur.

B. Manganoxyd-Oxydul. Mn^{304} .

Manganoxyd, rothes Manganoxyd, braunes Manganoxyd, Deutoxyde de Manganèse. — Findet sich als Hausmannit.

Bildung. 1. Das Mangan bei gewöhnlicher Temperatur der (wasserhaltigen) Luft ausgesetzt, zerfällt unter Entwicklung von besonders riechendem Wasserstoffgas zu einem rothbraunen Pulver. Dies ist als ein Gemenge von Kohle- und Silicium-haltendem Mangan und Oxyd-Oxydul zu betrachten, da es sich in Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit löst, die sich beim Erhitzen unter Chlorentwicklung entfärbt. — Die Oxydation erfolgt um so schneller, je freier das Mangan von Kohlenstoff und je wärmer und feuchter die Luft ist; beim Auflösen des erzeugten Pulvers in Salzsäure oder Salpetersalzsäure bleibt Kohlenstoffmangan [Graphit?] in glänzenden Schuppen. BACHMANN. — Beim Erhitzen des Mangans an der Luft erfolgt die Verwandlung in Oxyd-Oxydul schneller, jedoch nicht unter Feuerentwicklung; im Sauerstoffgas unter Erglühen des gepulverten Metalls. Zugleich erzeugt sich durch den vorhandenen Kohlenstoff kohlenensaures Gas. BACHMANN. — 2. Das durch schwaches Glühen erhaltene, nicht das dichtere, zuvor der Weißglühhitze ausgesetzte oder nach (4) dargestellte Manganoxydul bräunt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Tagen; daran nicht bis zum Glühen erhitzt, oder, nur an einem Punkte mit einer glühenden Kohle berührt, verbrennt es, wie schon SCHEELE fand, unter fortschreitendem Erglimmen schnell zu Oxyd - Oxydul, das dichtere oxydirt sich bei schwacher Glühhitze, ohne Feuerentwicklung. Nach ARFVEDSON liefern hierbei 100 Th. Oxydul 107,04 bis 107,35 Th. Oxyd - Oxydul. — Das Oxydul, in Wasserdampf geglüht, wird unter Wasserstoffgasentwicklung zu Oxyd-Oxydul. REG-

NAULT. — 3. Die höheren Oxydationsstufen reduciren sich bei starkem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung zu rothem Oxyd.

Darstellung. 1. Man bereitet aus Braunstein reines schwefelsaures oder salzsaures Manganoxydul (s. diese Salze), fällt hieraus durch kohlensaures Alkali kohlensaures Oxydul und glüht dieses nach dem Waschen und Trocknen an der Luft. — 2. Man zieht aus dem gepulverten Braunstein durch verdünnte Salzsäure Unreinigkeiten, wie kohlensauren Kalk, [631] aus, mengt ihn dann mit der 4fachen Menge [dies ist zu viel] Vitriolöl, dampft zur Trockne ab, löst in Wasser, fällt aus dem Filtrate durch Hydrothion das Kupfer, verjagt aus dem Filtrate durch Kochen das Hydrothion, schlägt durch kohlensaures Kali eisenhaltiges kohlensaures Manganoxydul nieder, behandelt den gewaschenen Niederschlag mit überschüssiger wässriger Keesäure, welche das Eisen löst, wäscht das zurückbleibende klee-saure Manganoxydul, trocknet es und glüht es an der Luft. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 40, 329; auch *Schw.* 56, 160).

Der Hausmannit kommt in spitzen quadratischen Oktaedern vor. *Fig.* 21 u. 22; $e : e' = 105^\circ 25'$; $e : e' = 117^\circ 54'$; leichter nach p, unvollkommener nach e spaltbar. Spec. Gew. 4,72; Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Braunschwarz, halbmattglänzend, von braunem Pulver, welches sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. HÄIDINGER. — Das künstliche ist ein bald rothbraunes, bald zimmetbraunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarzes Pulver.

ARFVEDSON.				BERZELIUS U. BERG- ARFVEDSON.		FORCH- HAMMER.
3 Mn	84	72,41	72,77	72,74	74	70,4
4 O	32	27,59	27,23	27,26	26	29,6
Mn ³ O ⁴	116	100,00	100,00	100,00	100	100,0
Oder:	ARFVEDSON.			Oder:		
MnO	36	31,03	31,068	2 MnO	72	62,07
Mn ² O ³	80	68,97	68,932	MnO ²	44	37,93
MnO, Mn ² O ³	116	100,00	100,000	2 MnO, MnO ²	116	100,00

$$(\text{Mn}^3\text{O}^4 = 3 \cdot 345,89 + 4 \cdot 100 = 1437,67. \text{BERZELIUS.})$$

Im Hausmannit fand TURNER: Manganoxyd-Oxydul 98,098, überschüssigen Sauerstoff 0,215, Baryt 0,111, Kieselerde 0,337, Wasser 0,435, nebst Spuren eines Chlormetalls; RAMMELSBERG fand: Manganoxydul 92,487, Sauerstoff 7,004, Baryt 0,150. (Verlust 0,359).

Zersetzungen. 1. Durch Weißglühen mit Kohle zu Metall. 100 Th. Oxyd-Oxydul geben im Kohlentiegel 73,4 Mangan. BERTHIER. — 2. Kochende concentrirte Salpetersäure zieht aus dem Oxyd-Oxydul Manganoxydul, färbt es erst braun und verwandelt es endlich in schwarzes Hyperoxyd. BERTHIER. 100 Th. Oxyd-Oxydul liefern beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure 47,93 Hyperoxyd-Hydrat. FORCHHAMMER. — Das von 100 Th. Manganoxyd-Oxydul erhaltene Hyperoxyd liefert durch Glühen nach BERTHIER 35, nach FORCHHAMMER 34,03 Manganoxyd-Oxydul; also werden durch die Salpetersäure $\frac{2}{3}$ des im Oxyd-Oxydul enthaltenen Mangans als Oxydul gelöst. $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 2 \text{MnO} + \text{MnO}^2$. — 116 Th. Oxyd-Oxydul geben mit kochender verdünnter Schwefelsäure (ungefähr 1 Th. Vitriolöl auf 11 Th. Wasser) eine Lösung von schwefelsaurem Oxydul und 44 Th. Hyperoxyd. TURNER. — 3. Erhitzte Salzsäure bildet mit dem Oxyd-Oxydul salzsaures Oxydul unter Freiwerden von Chlor. Erhitztes Vitriolöl zersetzt es in schwefelsaures

Oxydul und in Sauerstoffgas. Beim Erhitzen mit 2fach[632] schwefelsaurem Kali entwickeln 100 Th. Manganoxyd-Oxydul 7,565 Th. Sauerstoffgas. FORCHHAMMER.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Manganoxydoxydulhydrat.* — Durch Fällen eines Manganoxyd-Oxydulsalzes durch wässriges Kali. — BRAUN.

b. Mit Säuren zu *Manganoxydoxydulsalzen.* Das Manganoxyd-Oxydul löst sich bloß in heißer sehr concentrirter Phosphorsäure und kalter concentrirter Schwefel-, Salz-, Klee- und Wein-Säure, in geringer Menge, ohne die Säure zu neutralisiren. Die Lösung in Phosphor- und Schwefelsäure ist colombinroth, die in den übrigen dunkelbraun. Erhitzung und Zusatz von Wasser oder desoxydirenden Stoffen verwandeln diese Salze (das der Phosphorsäure ausgenommen) in Manganoxydulsalze mit stark vorherrschender Säure. — Vielleicht sind sie nur als Gemische von Oxydulsalzen und Oxydsalzen zu betrachten; doch scheint das Oxyd für sich nicht in Säuren löslich zu sein.

C. Manganoxyd. Mn^2O^3 .

Schwarzes Manganoxyd, Tritoxyde de Manganèse. — Findet sich als *Braunit*.

Bildung und Darstellung. 1. Bei längerem Dunkelrothglühen des Hyperoxyds oder des salpetersauren Oxyduls. — 2. Vielleicht auch beim längeren sehr schwachen Glühen des Mangans, Manganoxyduls oder Manganoxyd-Oxyduls an der Luft. — 3. Vielleicht bei einigen Zersetzungen des Manganoxyd-Oxyduls durch Säuren.

Der Braunit bildet spitze Quadratoktaeder. Fig. 21, 24, u. a. Gestalten; $e : e' = 109^\circ 53'$; $e : e'' = 108^\circ 39'$; spaltbar nach p. Spec. Gew. 4,82; härter als Feldspath. Halbmetailglänzend, braunschwarz; von gleich gefärbtem Pulver. HAIDINGER. — Das künstliche Oxyd ist ein schwarzes Pulver.

			BERZEL. u. FORCH- ARFVEDSON. HAMMER.		ARF- VEDSON.	JOHN.	H. DAVY.
2 Mn	56	70	70,35	70,4	70,76	71,33	71,43
3 O	24	30	29,65	29,6	29,24	28,67	28,57
Mn^2O^3	80	100	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00
Oder:				Oder:		TURNER. Braunit.	
MnO	36	45		2 MnO	72	90	86,94
MnO ²	44	55		O	8	10	9,85
				BaO	.	.	2,62
				SiO ²	.	.	Spur
				HO	.	.	0,95
MnO, MnO^2	80	100			80	100	100,36

($Mn^2O^3 = 2 \cdot 345,89 + 3 \cdot 100 = 991,78$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Oxyd-Oxydul. Der Sauerstoffverlust beträgt 3,05 Proc. FORCHHAMMER. — 2. Zerfällt beim [633] Kochen mit Salpetersäure in sich lösendes Oxydul und in zurückbleibendes Hyperoxyd. BERTHIER. Eben so beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. TURNER. — 3. Löst sich als Oxydul in erhitztem Vitriolöl unter Sauerstoffgasentwicklung, und in erhitzter Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Manganoxyd-Hydrat*. — Findet sich als *Manganit* oder *Glanzmangan*. — Wird erhalten: 1. Beim Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft. — 2. Nach BERTHIER, indem man durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Manganoxydul Chlorgas leitet; so dass dieses nicht überschüssig ist, filtrirt, und das unzersetzte kohlensaure Manganoxydul durch kalte verdünnte Salpeter- oder Essig-Säure entzieht. Doch bleibt dem Oxydhydrat noch etwas Hyperoxyd-Hydrat beigemengt.

Das natürliche erscheint in großen, stahlgrauen, rhombischen Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen X-Systeme angehörend; Fig. 61 u. a. Gestalten; $u : u' = 99^\circ 40'$; spaltbar nach u , u' , m und t , wenig nach p . Von 4,328 spec. Gewicht; von der Härte des Flussspaths. HÄIDINGER. Von rothbraunem Pulver, welches kalte concentrirte Schwefelsäure nicht oder sehr wenig roth färbt. — Das künstliche Hydrat ist ein dunkelbraunes, lockeres, aus feinen Schuppen bestehendes, abfärbendes Pulver, welches im Wasserbade nicht an Volum abnimmt. — Zerfällt beim Kochen mit mäßig concentrirter Salpetersäure in sich lösendes Oxydul und zurückbleibendes Hyperoxyd-Hydrat. BERTHIER.

			Oder:				TURNER. Hfeld.
2Mn	56	62,92	2MnO	72	80,90	80,92	
3O	24	26,97	O	8	8,99	8,98	
HO	9	10,11	HO	9	10,11	10,10	
Mn ² O ³ , Aq	89	100,00		89	100,00	100,00	

			BERZELIUS u. ARFVEDSON. ARFVEDSON. TURNER.			
Oder:			Undenäs.	Undenäs.	Undenäs.	Hfeld.
2Mn ² O ³	232	86,89	86,41	86,93	86,85	
O	8	3,00	3,51	3,07	3,05	
3HO	27	10,11	10,08	10,00	10,10	
3(Mn ² O ³ + Aq)	267	100,00	100,00	100,00	100,00	

b. Durch Vermittlung anderer Salzbasen vereinigt sich das Manganoxyd mit einigen Säuren zu ebenfalls colombinrothen und sehr losen Verbindungen, den *Manganoxysalzen*, aus welchen kohlensaurer Kalk nach Fucus das Oxyd fällt.

Manganerze, welche auf 1 At. Mangan mehr als 1½ und weniger als 2 At. Sauerstoff halten.

1. *Psilomelan, Hartmangan, schwarzer Glaskopf, Schwarzeisenstein*. — Amorph, derb und tropfstelnartig, von 4,08 bis 4,36 spec. Gew., [634] härter als Apatit, von muschligem Bruche, schwarz. — Ist vielleicht MnO, 2MnO²; doch ist öfters das MnO zum Theil durch KO, BaO, CaO, CuO u. s. w. vertreten; auch kommt öfters Wasser darin vor, und bisweilen zeigt sich ein größeres Verhältniss von MnO², bei welchem man wegen des amorphen Zustandes des Minerals nicht entscheiden kann, ob es wesentlich oder beigemengt ist. Im Erdkobalt und Kupfermanganerz ist das MnO völlig durch CoO und CuO vertreten. S. diese. Auch hält manches Hartmangan Kohlenstoff, daher es beim Glühen im Aufzuge statt des Sauerstoffgases Kohlensäure liefert.

	WACKENRODER. FUCHS.		RAMMELSBERG.	TURNER.	
	a	b	c	d	e
KO	.	4,5	3,05		
NaO	.	Spur	0,32		
BaO	1,1	.	.	16,365	16,69
CaO	.	.	0,38		
CuO	.	.	0,96		
Mn ³ O ⁴	84,9	81,8	81,36	69,795	70,97
O	6,0	9,5	9,18	7,364	7,26
Fe ³ O ³	4,5	.	1,43		
SiO ²	1,0	Spur	0,54	0,260	0,95
HO	2,5	4,2	3,39	6,216	4,13
	100,0	100,0	100,61	100,000	100,00

a ist von Ilmenau; — b aus dem Baireuthischen; er tritt an kochendes Wasser vor dem Glühen kein Kalk ab, nach dem Glühen alles; — c von Horhausen; — d von Schneeberg; — e von Romanèche. Sieht man Eisenoxyd und Kiesel-erde als zufällig an, so gibt die Berechnung ungefähr folgende Formeln; a = MnO, 2MnO²; — b = KO, 3MnO, 20MnO² + 4 Aq = 1 Basis : 5MnO² : 1 Aq; — c = 6KO, 1NaO, 1CaO, 2CuO, 20MnO, 150MnO² + 30 Aq = 1 Basis : 5MnO² : 1 Aq; — d und e = BaO, 2MnO, 6MnO² + 3 Aq = 1 Basis : 2MnO² : 1 Aq. Hiernach bilden a, dann b und c und endlich d und e 3 verschiedene Arten.

2. *Warwickit*. — Krystallisch-blättrig, von 4,531 bis 4,623 spec. Gew., im Ansehen dem Manganit ähnlich, in der Härte und Farbe des Pulvers dem Pyrolusit.

	PHILLIPS.			Oder:	TURNER.		
		a			b	c	
4 Mn	112	63,27	63,0	4 Mn ³ O ⁴	464	87,38	86,89
7 O	56	31,64	31,6	5 O	40	7,53	7,39
HO	9	5,09	5,4	3 HO	27	5,09	5,72
	177	100,00	100,0	531	100,00	100,00	100,00

MnO, 3MnO² + Aq. — a und b ist von Warwickshire, c von Hefeld. R. PHILLIPS und TURNER (*Phil. Mag. Ann.* 5, 209 u. 254; 6, 281; 7, 284).

D. Manganhyperoxyd. MnO².

Peroxyde de Manganèse. — Findet sich in der Natur als *Pyrolusit*, *Graubraunsteinerz*, *Weichmangan* oder *Braunstein*.

Darstellung. 1. Man kocht das Oxydoxydul oder Oxyd mit concentrirter Salpetersäure. BERTHIER. — 2. Man erhitzt das salpetersaure Manganoxydul allmählig bis zum anfangenden Rothglühen, befreit den zerriebenen Rückstand durch kochende Salpetersäure von allem übrigen Oxydul, wäscht aus und erhitzt wiederum, mit großer Vorsicht und unter beständigem [635] Umrühren, bis zum anfangenden Glühen. BERTHIER. — 3. Man erhitzt kohlen-saures Manganoxydul an der Luft bis zu 260°, und entzieht das übrig gebliebene kohlen-saure Oxydul durch sehr verdünnte kalte Salzsäure, wobei nach FORCHHAMMER das Hyperoxyd zurückbleibt. — 4. Man erhitzt kohlen-saures Manganoxydul behutsam mit geschmolzenem chlorsauren Kali, und wäscht nach dem Erkalten aus. GÜBEL (*Schw.* 67, 77). — 5. Eine auch sehr verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes setzt, wofern sie kein Eisen hält, im Kreise einer auch schwachen Volta'schen Säule an der positiven Elektrode Hyperoxyd ab. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 219).

Der Pyrolusit hat dieselbe Krystallform, wie der Manganit. Er scheint aus diesem durch Aufnahme von Sauerstoff und Verlust von Wasser entstanden zu sein, denn viele Krystalle sind außen Pyrolusit und innen Manganit.

HAIDINGER (*Pogg.* 11, 374). Der Pyrolusit ist etwas weicher, als der Manganit, von 4,7 bis 4,94 spec. Gew., stahlgrau ins Eisenschwarze und von grauem Pulver. — Das künstliche Hyperoxyd ist schwarz, metallglänzend, hart und zusammenhaltend. BERTHIER.

			FORCH- HAMMER.	BERZELIUS U. ARFVEDSON.
Mn	28	63,64	63,65	64,02
2O	16	36,36	36,35	35,98
MnO ²	44	100,00	100,00	100,00

			TURNER. Elgersburg.	Ilefeld.
Oder:				
Mn ³ O ⁴	116	87,88	86,06	85,62
2O	16	12,12	11,78	11,60
BaO	.	.	0,53	0,66
SiO ²	.	.	0,51	0,55
HO	.	.	1,12	1,57
CaCl	.	.	.	Spur
3 MnO ²	132	100,00	100,00	100,00

(MnO² = 345,89 + 2 . 100 = 545,89. BERZELIUS.)

Der Pyrolusit hält häufig Manganit, Psilomelan (und damit Baryt, Kupferoxyd u. s. w.), Eisenoxyd, Alaunerde, Quarz und kohlen-sauren Kalk beigemengt; auch salz- und schwefel-sauren Kalk, daher nach R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 314) der nicht zuvor mit Wasser gewaschene Braunstein öfters mit Vitriolöl Chlor entwickelt; in andern Fällen jedoch rührt das Chlor von der Salzsäure im Vitriolöl her (1, 627—628).

Zersetzungen. 1. Verliert schon beim schwachen Glühen einen Theil seines Sauerstoffs in Gasgestalt und wird zu Manganoxyd; beim stärkeren Glühen $\frac{2}{3}$ At. oder 12,12 Proc. (nach BERTHIER 11,8 bis 12 Proc.), Manganoxyd-Oxydul lassend. — 2. Lässt beim Glühen im Kohlentiegel 82 Proc. Oxydul. BERTHIER. — 3. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in schwefelsaures Gas und in Manganoxydul-Schwefelmangan. — 4. Entwickelt mit Vitriolöl beim Erwärmen zuerst $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxyd (vgl. HESS, *Pogg.* 52, 116), dann bei stärkerer Hitze [636] noch $\frac{1}{4}$, während schwefelsaures Manganoxydul bleibt (*Schema* 16). Löst sich sehr langsam in kochender concentrirter Schwefelsäure als Oxydul, unter Sauerstoffgasentwicklung. — 5. Löst sich in erhitzter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor (1, 728) und Bildung von Chlormangan oder salzsaurem Manganoxydul (*Schema* 64 u. 73). — 6. Löst sich in wässriger schwefliger Säure unter Bildung von unterschwefelsaurem (1, 620) und von schwefelsaurem Manganoxydul ($\text{MnO}^2 + \text{SO}^2 = \text{MnO}, \text{SO}^3$); in wässriger salpetriger Säure von salpetersaurem Manganoxydul; ähnlich wirkt nach KASTNER (*Kastn. Arch.* 26, 165) Stickoxydgas bei Gegenwart von Wasser. Bei Gegenwart von organischen Materien, wie Kleesäure, Zucker u. s. w., deren Kohlenstoff das zweite Atom Sauerstoff des Hyperoxyds aufnimmt, erfolgt die Auflösung in Salpetersäure und Schwefelsäure leichter. — 7. Beim Glühen mit Kalihydrat bei abgehaltener Luft entsteht mangansaures Kali und Manganoxyd. FORCHHAMMER, MITSCHERLICH.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Manganhyperoxyd-Hydrat.*

α. *Viertelgewässert.* — $4\text{MnO}^2, \text{HO}$. — Man kocht das Manganoxydhydrat oder das Manganhyperoxyd-Hydrat γ mit mäßig concen-

trirter Salpetersäure, wäscht aus und trocknet im Wasserbade. — Braunschwarze, dichte, zähe Klumpen, von erdigem Bruche. BERTHIER.

			Oder:	RAMMELSBERG.			
				BERTHIER.		BERG.	
4 MnO ²	176	95,13	4 Mn ³ O ⁴	464	83,60	84,0	84,1
HO	9	4,87	SO	64	11,53	11,5	11,3
			3 HO	27	4,57	4,5	4,6
185 100,00			555 100,00		100,0	100,0	

β. *Drittelgewässert.* — 3 MnO².HO. — Fällt aus der Lösung des bromsauren Manganoxyduls in kurzer Zeit von selbst als schwarzes Pulver nieder; schon bei 200° alles Wasser verlierend. RAMMELSBERG. (Pogg. 55, 57).

			Oder:	RAMMELSBERG.		
3 MnO ²	132	93,62	Mn ³ O ⁴	116	82,27	93,76
HO	9	6,38	2 O	16	11,35	
			HO	9	6,38	
141 100,00			141 100,00			100,00

γ. *Halbgewässert.* — 2 MnO².HO. — 1. Man leitet durch, in Wasser vertheilt, kohlen-saures Manganox-ydul Chlorgas anhaltend und in großem Ueberschuss, so dass die Flüssigkeit nach 24 Stunden noch freies Chlor hält, entzieht das etwa noch beigemengte kohlen-saure Oxydul durch kalte schwache Essigsäure oder Salpetersäure, wäscht und trocknet. — 2. Man fällt ein Manganox-ydulsalz durch Chlor-natron oder Chlorkalk, wäscht aus und trocknet. R. PHILLIPS [637] (Phil. Mag. Ann. 5, 216), E. DINGLER (Kastn. Arch. 18, 252), WINKELBLECH (Ann. Pharm. 13, 262). — [Nach SCHAFFNER (Ann. Pharm. 51, 168) entsteht hierbei 3 MnO².HO. W.] — Das von PELOUZE aus Manganox-ydulsalzen durch unterchlorige Säure gefällte schwarze Hydrat ist wohl dasselbe. — [3. Nach SCHAFFNER (Ann. Pharm. 51, 168) wird es erhalten, wenn man Salmiak und Ammoniak zu einer Lösung von schwefelsaurem Manganox-ydul setzt und das Gemenge der Luft aussetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein lederbrauner Niederschlag, der beim Trocknen seine Farbe behält. W.] Dunkelbraunes, lockeres, abfärbendes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Pulver, im Wasserbade nicht zusammenbackend. BERTHIER. Rothbraune, leicht zerreibliche Masse. WINKELBLECH. Entwickelt in der dunklen Glühhitze zu gleicher Zeit Wasser und Sauerstoffgas. Wird durch Kochen mit mäsig starker Salpetersäure, welche unter Sauerstoffgasentwicklung etwas Oxydul löst, zu α. BERTHIER. Löst sich durchaus nicht in kochender Salpetersäure; zersetzt sich mit Klee-säure rasch, unter starker Wärmeentwicklung. WINKELBLECH.

			Oder:	WINKEL- BER- DING- BLECH. THIER. LER.			
2 MnO ²	88	90,72	2 Mn ³ O ⁴	232	79,72	90,49	77 77
HO	9	9,28	4 O	32	11,00		11 11
			3 HO	27	9,28		12 12
97 100,00			291 100,00		99,89	100	100

Ist nach BERTHIER und DINGLER, welcher das Hydrat vor der Analyse bei 100° trocknete, nicht 2 MnO².HO, sondern 3 MnO².2HO.

δ. *Einfachgewässert.* — MnO².HO. — 1. Man kocht Mangan-ox-ydhydrat mit verdünnter Salpetersäure. FORCHHAMMER. — 2. Man

kocht mangan- oder übermangan-saures Kali mit überschüssiger Schwefel- oder Salpeter-Säure bis zum Niederfallen des Hydrats. MITSCHERLICH. — Nach (2) braunschwarz, liefert mit wässriger schwefliger Säure fast blofs unterschwefelsaures und nur wenig schwefelsaures Manganoxydul. MITSCHERLICH.

			Oder :			MITSCHERLICH.
			Mn ³ O ⁴			
MnO ²	44	83,02	116	72,96		72,57
HO	9	16,98	20	10,06		9,88
			3HO	27	16,98	17,55
	53	100,00		159	100,00	100,00

Manganerze, welche vorzüglich Hyperoxyd-Hydrat enthalten.

Hierher gehört das meiste Wad. Die veränderlichen Beimengungen von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans (Oxydoxydul oder Oxyd), so wie von Baryt, Eisenoxyd u. s. w. erlauben keine stöchiometrische Berechnung dieser nicht rein krystallisirten Mineralien. Es genüge daher die Zusammenstellung einiger Analysen:

	TURNER.			BERTHIER.		
	a	b		c	d	e
Mn ³ O ⁴	79,12	87,245	MnO	62,4	68,9	46,5
O	8,52	9,675	O	12,8	11,7	7,1
HO	10,66	3,080	HO	15,8	12,4	8,8
BaO	1,40	Spur	Fe ² O ³	6,0	7,0	3,6
			Thon	3,0		
			Quarz			33,6
	100,00	100,000		100,0	100,0	99,6

[638] a ist Wad von Upton Pyne; aus locker vereinigten braunen Schuppen bestehend, von 2,314 spec. Gew.; ihm ähnlich verhält sich in Eigenschaften und Zusammensetzung das Wad von Hüttenberg in Kärnthen, aus dem Nassauischen und von Elbingerode; der Sauerstoff bei a reicht nicht hin, um alles Mangan-oxydoxydul in Hyperoxyd zu verwandeln. — b ist ochrighes Wad; vielleicht ein Gemenge von Oxydhydrat und wasserfreiem Hyperoxyd, und dann nicht hierher gehörig. TURNER (*N. Edinb. J. of Sc.* 2, 213). — c kommt zu Grosvi in braunschwarzen matten Knollen vor, von rothbraunem Pulver; verliert beim Glühen 24 Proc. Wasser und Sauerstoff, löst sich langsam in Vitriolöl mit violetter Farbe, entwickelt mit Salzsäure schon in der Kälte, leichter als anderer Braunstein, Chlor. — d, Wad von Videssos, warzig, leicht, zart, stark abfärbend, wurde vor der Analyse durch kalte Essigsäure vom beigemengten kohlensauen Kalk befreit; verliert beim Glühen 19 Proc. Sauerstoff und Wasser. — e aus Graubünden, derb, von dichtem körnigen Bruche, theils metallglänzend und schwarz, theils matt und braun. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 51, 91).

E. Mangansäure. MnO³.

Acide manganique.

Bildung. 1. Beim Glühen des Mangans oder eines seiner Oxyde mit einem fixen Alkali bei Zutritt von Luft oder Gegenwart von chloresau-rem Kali, oder mit einem salpetersauren fixen Alkali. Manganhyperoxyd bildet mit Kalihydrat auch bei abgehaltener Luft mangansaures Kali, indem ein Theil des Hyperoxyds in Oxyd übergeht.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung nach MITSCHERLICH. FORCHHAMMER.

Mn	28	53,85	50,8
3O	24	46,15	49,2
MnO ³	52	100,00	100,0
MnO ³ = 345,89 ÷ 3 · 100 = 645,89. BERZELIUS.			

Verbindungen. Mit Salzbasen zu *mangansauen Salzen*, *Manganates*. Man kennt fast blofs die Verbindungen mit Kali, Natron, Baryt und Strontian, die man nach der bei der Bildung der Mangansäure angegebenen Weise erhält. Sie sind dunkelblaugrün. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen. Die beiden erstern sind in Wasser löslich, mit sattgrüner Farbe. Die Lösung hält sich bei Ueberschuss von Alkali; wenn dieses fehlt, so röthet sie sich um so schneller, je mehr Wasser vorhanden ist, und je leichter Kohlensäure der Luft an das Alkali treten kann. Hierbei zerfällt das mangansaure Alkali in übermangansaures, welches mit rother Farbe gelöst bleibt, in freies oder kohlenaures Alkali und in niederfallendes Hyperoxydhydrat. $3(\text{K}, \text{MnO}_3) = \text{K}, \text{Mn}^{2\text{O}^7} + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{O}$. Zusatz einer Säure bewirkt diese Zersetzung und rothe Färbung augenblicklich; bei der Salzsäure geht diese bald in die braune über, durch Bildung von salzsaurem Manganoxyd. Schweflige Säure und Hydrothion entfärben die grüne Lösung durch Desoxydation der Säure.

[SCHÖNBEIN betrachtet die sogenannten mangansauen Salze als Verbindungen von Manganhyperoxyd und dem Superoxyd des elektropositiven Metalls. So ist z. B. mangansaures Baryt nach dieser Ansicht $\text{MnO}^3 + \text{BaO}^2$ und wird durch Säuren in ein Barytsalz und eine Verbindung von Mangansuperoxyd und Wasserstoffhyperoxyd zersetzt. W.]

[639].

F. Uebermangansäure. Mn^{2O^7} .

Oxymangansäure, Acide oxymanganique.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung der mangansauen Salze (s. oben). — 2. Beim Zusammentreffen von Chlor mit einem Oxyde des Mangans und einem wässrigen fixen Alkali. Wenn daher bei der Bereitung des chlor-sauren Kali's mit dem Chlorgase Chlormangan in das wässrige kohlenaure Kali herübergerissen wird, so färbt sich die Flüssigkeit roth. — 3. Bei der Digestion der mit einem Manganoxydulsalze gemischten Schwefelsäure mit Bleihyperoxyd. FORCHHAMMER.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung nach MITSCHERLICH. FORCHHAMMER. UNVERDORFEN. FROMHERZ.

2 Mn	56	50	43,1	58,74	59,45
7 O	56	50	56,9	41,26	40,55
Mn^{2O^7}	112	100	100,0	100,00	100,00

($\text{Mn}^{2\text{O}^7} = 2 \cdot 345,89 + 7 \cdot 100 = 1391,78$. BERZELIUS.).

[Nach SCHÖNBEIN ist, was man bisher als Uebermangansäure betrachtet hat, in Wirklichkeit eine Verbindung von Manganhyperoxyd und Wasserstoffhyperoxyd oder Ozon nach der Formel $2\text{MnO}^2 + 3\text{HO}^3$. — Die sogenannte Uebermangansäure verhält sich gegen Reductionsmittel genau wie Wasserstoffhyperoxyd oder Ozon selbst. (S. unten: Zersetzungen der Uebermangansäure.) W.]

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Uebermangansäure.*

Darstellung. 1. Man fällt aus wässrigem übermangansauren Baryt durch eine angemessene Menge Schwefelsäure den Baryt, und decanthirt. MITSCHERLICH. — 2. Man leitet durch, in 30 Th. Wasser vertheilten, mangansauen Baryt unter öfterem Schütteln kohlenaures Gas, bis die grüne Farbe des Pulvers in Braun übergegangen ist. (Gemenge von kohlenaurem Baryt, Manganhyperoxydhydrat und etwas unzersetztm mangansauren Baryt.) Man kocht die decanthirte dunkelvioletle, Flüssigkeit, welche, neben der Uebermangansäure, sauren übermangansauren und

sauren kohlensauren Baryt hält, $\frac{1}{4}$ Stunde lang, zur Entwicklung der Kohlensäure und Fällung des kohlensauren Baryts, decanthirt, fällt den wenigen, in der Uebermangansäure gelösten Baryt durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, decanthirt, kocht die Flüssigkeit auf $\frac{3}{4}$ ein und gießt sie vom niedergefallenen Manganhyperoxydhydrat ab. FROMHERZ. Lässt man dieses im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, so bleibt braunes Oxyd; aber nach dem Abdampfen bei gelinder Wärme liefert sie beim Erkalten dunkelcarminrothe feine Nadeln, 8,411 Proc. Wasser haltend, welche FROMHERZ als krystallisirte Uebermangansäure betrachtet. MITSCHERLICH und WÖHLER halten diese Krystalle für sauren übermangansäuren Baryt, sofern die reine Uebermangansäure beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt werde, und sich nicht krystallisch erhalten lasse. (Pogg. 25, 297; 31, 677; 32, 80.) Andererseits ist das Dasein eines krystallisirten sauren übermangansäuren Baryts unwahrscheinlich; und neutraler würde sich im Vacuum nicht zersetzen. Der Gegenstand verdient wiederholte Prüfung. — 3. Man fällt die grüne Lösung des mineralischen Chamäleons durch salpetersaures Bleioxyd, und zersetzt den gewaschenen, aber nicht getrockneten Niederschlag, welcher aus Manganoxyd und Bleihyperoxyd besteht, durch eine unzureichende Menge eines Gemisches von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser durch längere Digestion. FORCHHAMMER. [640] Die meiste Mangansäure zersetzt sich hierbei, besonders, sobald die Schwefelsäure völlig vom Bleioxyd aufgenommen worden ist, FROMHERZ. — 4. HÖNFELD (Schw. 60, 133) zersetzt mangansauren Baryt durch Phosphorsäure. Hier möchte die Beimischung von Phosphorsäure und Baryt kaum zu vermeiden sein.

Eigenschaften. Prächtig gefärbte Flüssigkeit, bei auffallendem Lichte dunkelcarminroth, bei durchfallendem dunkelviolet, bei größerer Verdünnung röthlichblau, bei noch größerer karminroth. Die Säure färbt große Mengen Wasser noch deutlich roth. FROMHERZ. Geruchlos, schmeckt zuerst süßlich, dann bitter und herb, FROMHERZ; schmeckt scharf und widrig, FORCHHAMMER; bräunt die Haut, röthet nicht Lackmus, FROMHERZ; zerstört die Farbe von Lackmus und Curcuma-Papier unter Bräunung desselben, durch Absatz von Hyperoxydhydrat, FORCHHAMMER, MITSCHERLICH.

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung lässt am Lichte oder beim Erhitzen Manganoxyd fallen, und wird bei 45° theilweise, bei 100° vollständig zersetzt, um so schneller, je verdünnter, während eine concentrirte Lösung mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung gekocht werden kann. FROMHERZ. Die Lösung zersetzt sich langsam bei ungefähr 20° , rasch zwischen 30 und 40° in Sauerstoffgas und niederfallendes Mangan-Hyperoxydhydrat, beim Kochen vollständig. MITSCHERLICH. FORCHHAMMER bemerkte bei Einwirkung des Sonnenlichts oder beim Abdampfen einen elektrischen Geruch [Ozon?]. — 2. Viele Materien entziehen der wässrigen Uebermangansäure bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff und schlagen Mangan-Oxydoxydulhydrat [oder Mangan-Hyperoxydhydrat?] daraus nieder. Wasserstoffgas, durch die Lösung geleitet, schnell, unter Wasserbildung; frisch geglühte Kohle schnell, ohne Gasentwicklung; Phosphor allmählig und Phosphorwasserstoffgas sogleich, unter Bildung von Phosphorsäure; Schwefel in einigen Tagen, unter Bildung von Schwefelsäure; Hydrothion im Ueberschuss unter Fällung von Schwefelmilch und Bildung von Wasser und Schwefelsäure, welche etwas Manganoxydul löst (wenig Hydrothion bewirkt braune Färbung, worauf nach einigen Minuten braunes Oxyd niederfällt und eine blass rosenrothe Flüssigkeit entsteht); Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Kohlensäure; Iod, bei mäßiger

Wärme, unter Bildung von Iodsäure *); Zink und Eisen zersetzen die Säure in wenigen Tagen; Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber in 4 Wochen, sich in Oxyd verwandelnd; Chromoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxidul, Manganoxydul, gelbes und rothes Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxydul und Quecksilberoxydul (meistens im gewässerten Zustande angewandt), sich höher oxydierend; arsenige Säure, sich in Arsensäure verwandelnd, wobei jedoch die Flüssigkeit braun bleibt; überzeugendes Gas sogleich, unter Bildung von Kohlenensäure und wahrscheinlich auch von Wasser; Wägelst und Aether, wie es scheint, Kohlenoxydgas entwickelnd; Zucker, Gummi, Holzfaser, Papier, Kohlenensäure erzeugend; Campher, Terpenthinöl (dieses schnell), Terpenthin, Kolophonium, Baumöl, ohne Gasentwicklung, also wohl unter Wasserbildung; auch Talgsäure, Oelsäure, Morphium, Gallenstoff, Blutroth, Leim, Eiweiß und Faserstoff fällen aus der Uebermangansäure braunes Oxyd. FROMHERZ. — Schwefelsäure Indigilösung, so wie Aufgüsse von Gailäpfeln, Safran, Blauholz, Fernambuk, Krapp, Enzian, [641] Columbo, Rhabarber, Quassia, Aloe, China werden braun gefärbt und ihr Farbstoff wird zerstört. FROMHERZ. — 3. Andere Materien verwandeln durch stärkere Entziehung von Sauerstoff die Uebermangansäure vollständig in Manganoxydul, welches dann gelöst bleibt. So: schweflige und salpetrige Säure augenblicklich, unter Bildung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Manganoxydul; Hydriod, eine röthlichbraune Flüssigkeit erzeugend, welche Hydriod-Manganoxydul nebst freiem Iod enthält (bei weniger Hydriod fällt braunes Oxyd nieder und die braune Flüssigkeit hält freies Iod); Salzsäure, unter Bildung von salzsaurem Oxydul und Freiwerden von Chlor; Chlorschwefel schnell, unter Fällung von Schwefel und Erzeugung von schwefelsaurem Oxydul; Klee-, Wein- und Essig-Säure, ein Oxydulsalz bildend, FROMHERZ (nach UNVERDORPEN wirkt Essigsäure nicht, nach m. Vers. sehr langsam). — Nicht zersetzend auf die Mangansäure wirken: Zinn, Chlor, Kohlenensäure, Boraxsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure und Arsensäure, FROMHERZ, und Bromsäure, RAMMELSBURG.

b. Mit Salzbasen zu *überehmangansäuren Salzen*, *Oxymangantes*. Die Verbindungen mit Kali und Natron entstehen durch freiwillige Zersetzung des in Wasser gelösten mangansäuren Alkali's. Die meisten übrigen erhält man durch Sättigung der wässrigen Uebermangansäure mit solchen Basen, welche keine Neigung haben, sich höher zu oxydiren; oder, nach MITSCHERLICH, durch Zusammenreiben des feingepulverten überehmangansäuren Silberoxyds mit gelösten salzsauren Salzen und Decanthiren vom Chlorsilber. Alle Filtration ist wegen der desoxydierenden Wirkung des Papiers zu vermeiden. — Die überehmangansäuren Salze sind in trockenem Zustande dunkelroth oder braunschwarz. Sie verpuffen mit brennbaren Körpern gleich den salpeter- und chlor-säuren Salzen, zum Theil schon beim Reiben, wobei die Säure meistens in Oxydul verwandelt wird. Schwefelsäure, oder Phosphorsäure scheiden die Uebermangansäure von den Salzbasen ab; dieselbe zerfällt jedoch bald in Sauerstoffgas und niederfallendes Hyperoxyd. CHEILLLOT u.

*) [Eigenthümlich verhält sich Iodkalium: Beim Eingießen von wässriger Uebermangansäure in dieses Salz fällt sogleich eine große Menge rothbraunes Superoxyd nieder und die Flüssigkeit färbt sich braun von ausgeschiedenem Iod; wird hierauf die filtrirte Flüssigkeit erhitzt, bis alles freie Iod verjagt ist, und darauf sehr verdünnte Schwefel- oder Phosphor-Säure hinzugefügt, so wird von neuem Iod gefällt, und hierdurch bewiesen, dass in der Lösung Iodsaures Kali und Kaliumhyperoxyd enthalten ist. Diese Reaction stimmt genau mit der von Iodkalium und Wasserstoffhyperoxyd oder Ozon überein. Aehnlich verhält sich Kalilauge, indem Manganhyperoxyd gefällt wird und das Filtrat Kaliumhyperoxyd enthält. SCHÖNBEIN. Fein vertheiltes Platin zersetzt die Mangansäure sehr rasch. W.]

EDWARDS. Salzsäure scheidet unter Chlorentwicklung Manganoxyd oder Hyperoxyd ab, welches sich beim Erwärmen unter neuer Chlorentwicklung als Oxydul löst. — Alle übermangansäure Salze sind in Wasser löslich, und viele sind zerfließlich; am schwierigsten löslich ist das übermangansäure Silberoxyd, daher es beim Vermischen einer concentrirten Lösung eines andern übermangansäuren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd größtentheils, und zwar krystallisch niederfällt. MITSCHERLICH. Die wässrige Lösung der übermangansäuren Salze hat, wie die der Uebermangansäure, eine intens rothe, auch bei großer Verdünnung noch bemerkliche Farbe. Sie wird fast durch alle die Stoffe zersetzt und entfärbt, welche die wässrige Mangansäure zersetzen, und unter (2) und (3) angeführt sind. FROMHERZ. Ammoniak entfärbt sie sogleich unter Stickgasentwicklung; organische Farbstoffe werden dadurch langsamer zerstört, als durch die freie [642] Säure. MITSCHERLICH. Schweflige und phosphorige Säure entfärben die Salze rasch unter Bildung von Manganoxydulsalzen. Hydrothion fällt ein helles Gemenge von Schwefel und gewässertem Schwefelmangan; überschüssiges Hydrothion-Ammoniak fällt fleischrothes gewässertes Schwefelmangan. H. ROSE. — Uebermangansäures Kali gibt keinen Niederschlag mit den Salzen des Baryts, der Bitter- und Alaun-Erde, des Titan-, Uran-, Zink-, Kadmium-, Zinn-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Gold- und Platin-Oxyds, dagegen mit solchen Salzen, deren Basis Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen, wie mit denen des Chromoxyds, welches zu Chromsäure wird, und des Manganoxyduls, Zinnoxiduls, Bleioxyds. Eisenoxyduls und Quecksilberoxyduls, unter Fällung eines Gemenges oder Gemisches von Manganoxyd und dem andern höher oxydirten Metalloxyd. FROMHERZ.

[Nach SCHÖNBEIN sind die Salze der Uebermangansäure wirklich Verbindungen von Manganhyperoxyd mit einem 4 At. Sauerstoff haltenden Oxyde des Metalles, z. B: $2\text{MnO}^2 + \text{K}^3$. Beim Kalium erscheint die Existenz einer solchen dem Vierfach-Schwefelkalium entsprechenden Verbindung nicht unwahrscheinlich, da die Einwirkung des Ozons auf Kali KO^2 zu bilden scheint, und das gewöhnliche Hyperoxyd KO^3 wirklich nichts anderes als $\text{KO}^2 + \text{KO}^1$ sein dürfte. SCHÖNBEIN. W.]

Mangan und Kohlenstoff.

A. *Kohlen-Mangan?* — a. Alles durch Kohle reducirte Mangan hält etwas Kohlenstoff, der beim Auflösen in Säuren als schwarzes Pulver zurückbleibt. — b. Beim Glühen von Schwefelcyan-Mangan bleibt MnC , und beim Glühen von Cyan-Mangan bleibt MnC^2 als zartes, leicht verbrennliches Pulver, oder, wenn man sehr behutsam erhitzt, in farblosen glänzenden Oktaedern [?]. BROWN (*J. pr. Chem.* 17, 492). — c. *Mangangraphit.* — Bildet sich bei anhaltendem Schmelzen des Mangans im Kohlentiegel; auch ist nach WOLLASTON mancher sich aus übergarem Gusselsen abscheidende Graphit Kohlenmangan. Stärker glänzend als anderer Graphit; von blättrigem Gefüge, schreibend. JOHN. [Wohl bloß Kohlenstoff mit zufällig anhängendem Mangan.]

B. *Kohlensaures Manganoxydul.* — Findet sich natürlich als *Manganspath.* — X-System 3- u. 3-gliedrig. Stumpfes Rhomboeder. Fig. 141, 143, 135. $r^1 : r^3$ oder r^5 (Fig. 141) = $73^\circ 9'$; $r^3 : r^5$ = $106^\circ 51'$; leicht spaltbar nach r. Spec. Gew. 3,55 bis 3,59. Von der Härte des Flussspathes. Durchscheinend, rosenroth, perlglänzend. Verknistert beim Glühen, wird grüngrau und schwärzt sich dann bei Luftzutritt, durch Bildung von Oxydoxydul; lässt, bei abgehaltener Luft geglüht, grüngaues Oxydul. Verwandelt sich nach WÜHLER, in einem Strom von Chlorgas geglüht, unter Freiwerden der Kohlensäure in ein krystallisches Gemenge von Chlormangan und Manganoxidoxydul; $4(\text{MnO}, \text{CO}^2) + \text{Cl}$

$\equiv \text{MnCl} + \text{Mn}^{30}\text{O}^4 + 4\text{CO}^2$. Löst sich sehr langsam in kalter, rasch in warmer Salzsäure.

			STROMEYER.			
			Kapnik. Nagyag. Freiberg.			
MnO	36	62,07	CaO,CO ²	6,05	10,58	13,08
CO ²	22	37,93	MgO,CO ²	3,31	2,43	7,26
			MnO,CO ²	89,92	86,64	73,70
			FeO,CO ²			5,76
			HO	0,44	0,31	0,05
MnO,CO ²	58	100,00		99,72	99,96	99,85

Halbgewässert. — Man fällt wässriges schwefel- oder salz-saures Manganoxydul durch einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali oder Natron, wäscht mit ausgekochtem, dann erkaltetem Wasser aus, und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. — Beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser und Trocknen in der Luft verwandelt sich ein Theil des Salzes in Manganoxydhydrat, [643] welches ihm eine bräunlich-rothwelse Färbung ertheilt. — Schneeweisses, zartes, geschmackloses, luftbeständiges Pulver. — Färbt sich beim Erhitzen an der Luft bis zum Glühen zuerst schwarz, dann braun, durch Bildung von Oxydoxydul. Liefert beim Glühen mit 2 Th. Schwefel schwefligsaures und kohlensaures Gas, wenig schwefelsaures Manganoxydul und viel Schwefelmangan, welches mit um so weniger Manganoxydul verbunden ist, je allmälliger erhitzt wurde. ARFVEDSON. Wird durch wässriges Chlor unter Entwicklung der Kohlensäure zuerst in Manganoxydhydrat, dann, bei mehr Chlor, in Manganhyperoxydhydrat verwandelt. BERTHIER. Bildet beim Kochen mit wässrigem Chlorkalk zuerst Manganoxidoxydul, dann plötzlich wasserfreies Manganhyperoxyd, neben etwas übermangansaurem Kalk, der die Flüssigkeit purpurroth färbt. BÖTTGER (*Beiträge* 2, 12). — Wird durch kochendes Kali, welches alle Kohlensäure entzieht, zu Manganoxydulhydrat. GM. — Löst sich im so eben gefällten Zustande in wässrigen Ammoniaksalzen, WITTSTEIN; wenn es einige Zeit gefällt war, nach WITTSTEIN langsam, nach BRETT nicht. Löst sich in 7680 Th. reinem Wasser, in 3840 Th. wässriger Kohlensäure. JOHN.

			URE.	TURNER.	JOHN.	FORCHHAMMER.
2 MnO	72	57,6	57,3	56,853	55,84	51,755
2 CO ²	44	35,2	35,4	34,720	34,16	33,050
HO	9	7,2	7,3	8,427	10,00	13,520
2 (MnO,CO ²) + Aq	125	100,0	100,0	100,000	100,00	98,325

Das von URE analysirte Salz war an der Luft bei 88°, das von TURNER war im Vacuum über Vitriolöl getrocknet.

[C. *Kohlensaures Manganoxydul mit Manganoxydul-Hydrat* entsteht gewöhnlich bei Zersetzung gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Manganoxydul und kohlensaurem Natron. ROSE (*Pogg.* 84, 52). L.]

Mangan und Boron.

Boraxsaures Manganoxydul. — Borax gibt mit Manganoxydulsalzen einen weissen Niederschlag; dieser erzeugt sich nicht, wenn zugleich ein Bittererdesalz vorhanden ist, so wie auch der erzeugte Nie-

derschlag in wässriger schwefelsaurer Bittererde löslich ist. BERZELIUS.
— öfach-boraxsaures Kali fällt nicht die Manganoxysalze. LAURENT.

Mangan und Phosphor.

A. Phosphormangan. — a. Durch Glühen des Mangans mit gleichviel Phosphorglas (mit oder ohne $\frac{1}{16}$ Kohlenstaub), oder durch Aufstreuen von Phosphor auf glühendes Mangan, erhält man eine weisse, metallglänzende, spröde Masse, von körnigem Gefüge, leichtflüssiger als Mangan, und an der Luft unveränderlich. PELLETIER. — b. Leitet man über erwärmtes Chlormangan Phosphorwasserstoffgas, und zieht aus der Masse das unersetzt gebliebene Chlormangan durch Wasser aus, so bleibt schwarzes, metallglänzendes Phosphormangan, vor dem Löhtrrohr kein Phosphorflämmchen [644] zeigend, und nicht in Salzsäure löslich. H. ROSE (Pogg. 24, 335.)

B. Unterphosphorigsaures Manganoxydul. — Man kocht wässrigen unterphosphorigsauren Kalk längere Zeit mit überschüssigem klee-sauren Manganoxydul. Das Filtrat liefert beim Verdunsten eine amorphe Masse, welche beim Erhitzen unter Aufblähen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. H. ROSE (Pogg. 12, 87).

C. Phosphorigsaures Manganoxydul. — Dreifach-Chlorphosphor, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt, gibt mit salz- und schwefel-saurem Manganoxydul, falls dieses nicht vorwaltet, einen röthlichweissen Niederschlag, nach dem Trocknen dem nicht pulverigen getrockneten Alaunerdehydrat ähnlich.

	H. ROSE.		
2MnO	72	49,52	50,19
PO^3	55,4	38,10	38,02
2HO	18	12,38	11,79
$2\text{MnO}, \text{PO}^3 + 2 \text{Aq}$	145,4	100,00	100,00

Durch stärkeres Austrocknen lässt sich 1 At. Wasser aus dem Salze austreiben. H. ROSE.

Das Salz, in einer Retorte geglüht, zeigt öfters plötzliche Feuerentwicklung, desto eher, je besser es zuvor getrocknet war; hierbei entwickelt es Wasserstoffgas, um so mehr mit Phosphor beladen, je trockner das Salz war, doch sich nicht entzündend; zugleich sublimirt sich eine Spur Phosphor, und es bleibt ein Rückstand, welcher, ausser 1 bis 3 Proc. schwarzbraunem Phosphoroxyd, aus phosphorsaurem Manganoxydul besteht. Hierin kommen auf 1 At. Phosphorsäure mehr als 2 und weniger als 3 At. Manganoxydul; wenn das Salz nach dem Trocknen destillirt wird, hält der Rückstand weniger Phosphorsäure, wenn es noch feucht destillirt wird, lässt es keinen Phosphor sublimiren, und der Rückstand hält weniger Phosphoroxyd und mehr Phosphorsäure. — 100 Th. Salz, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, lassen 99,24 Th. geglühtes phosphorsaures Manganoxydul. An die Stelle von 2 At. Wasser treten 2 At. Sauerstoff. — Das Salz löst sich schwierig in Wasser; es löst sich in wässrigem salz- oder schwefel-sauren Manganoxydul. H. ROSE (Pogg. 9, 33 u. 224).

D. Phosphorsaures Manganoxydul. — a. *Drittel.* — Bildet sich beim Vermischen des schwefelsauren Manganoxyduls mit phosphorsaurem Natron als ein weisser Niederschlag (der unter dem Mikroskop nicht krystallisch erscheint, HEINTZ.). **W.** Kochendes wässriges Kali

entzieht ihm alle Phosphorsäure. Wasser löst es sehr wenig; wässriges kohlen-saures Ammoniak etwas mehr, lässt es aber beim Kochen wieder fallen. BERZELIUS. Löst sich theilweise in wässrigem salz- oder salpeter-sauren Ammoniak, BRETT; auch in schwefel- und bernstein-saurem Ammoniak, jedoch mit einer, auch beim Erhitzen bleibenden Trübung; die Lösung in kohlen-saurem Ammoniak trübt sich [645] erst nach einiger Zeit, und noch stärker beim Erhitzen, WITTSTEIN.

[Nach HEINTZ enthält dieses Salz 3 At. Manganoxydul, 1 At. Phosphorsäure und 7 At. Wasser, von denen 4 bei 120° und die 3 übrigen in der Rothglühhitze entweichen. Es ist in Weingeist unlöslich, aber löslich in Essigsäure und noch leichter in den starken Mineralsäuren.

b. *Halb.* — $2\text{MnO}, \text{HO}, \text{PO}^5 + 6\text{Aq.}$ — 1. Man fällt schwefel-saures Manganoxydul mit einem geringen Ueberschuss von phosphor-saurem Natron, theilt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage in 2 gleiche Theile, fügt zu dem einen so viel Salpeter- oder Salz-Säure, dass sich der Niederschlag wieder löst, und mischt das Ganze wieder zusammen. Nach ein oder zwei Tagen scheiden sich blassrothe oder fast farblose, stark glasglänzende Krystalle aus, die dem 2- u. 2-gliedrigen X-System anzugehören scheinen und rhombische Tafeln bilden mit abgestumpften schiefen Längskanten, so dass sie 6seitigen Tafeln ähnlich sind. Die breiten Endflächen haben einen starken, dem Apophyllit ähnlichen Glanz. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 69, 206). — 2. Bildet sich, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Essigsäure (langsamer mit Salzsäure oder Phosphorsäure) ansäuert und gewöhnlich phosphorsaures Natron hinzumischt, bis der Niederschlag bleibend ist; es darf aber nicht alles Mangan gefällt werden. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallisch und körnig, die größeren Krystalle mit einem Stich ins Rothe. — 3. Bildet ferner den Rückstand, welcher bleibt, wenn man überschüssiges drittel-phosphorsaures Manganoxydul mit Phosphorsäure kocht, die ein saures Salz enthaltende Flüssigkeit abgießt und das Ungelöste mit Wasser wäscht. Nach einiger Zeit wird er krystallisch. — Löst sich leicht in starken Mineralsäuren, aber nur schwierig in Essigsäure oder Wasser; in Weingeist unlöslich. Verliert 5 At. Wasser zwischen 100° und 120°, ein sechstes bei 200° oder darüber, und das letzte bei Rothglühhitze. HEINTZ.

	Berechnung.		BÖDEKER.	HEINTZ.
2 MnO	72,0	34,73	34,86	34,58
PO ⁵	71,4	34,62	33,88	34,61
7 HO	63,0	30,65	31,26	31,17
$2\text{MnO}, \text{HO}, \text{PO}^5 + 6\text{Aq.}$	206,4	100,00	100,00	100,36

c. *Einfach.* — (*Saures.* HEINTZ.) — $\text{MnO}, 2\text{HO}, \text{PO}^5 + 2\text{HO.}$ — 1. Durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Manganoxyd und Phosphorsäure. — 2. Man löst den in einem Oxydulsalz mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron erhaltenen Niederschlag in Phosphorsäure und lässt krystallisiren. — Kleine säulenförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser; wird von kochendem Weingeist in Phosphorsäure und in Salz zersetzt, welches 2 At. Manganoxydul auf 1 At. Säure enthält. Eine wässrige Lösung wird durch Weingeist unter theilweiser Zersetzung gefällt.

Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle in der äußern Flamme leicht, indem Phosphorsäure und Phosphor in entzündlichen Blasen entweichen und gibt eine schwarze Perle, die nach dem Auspressen mit violetter Farbe durchsichtig erscheint; in der innern Flamme wird sie nach einiger Zeit weiß und undurchsichtig, in der äußeren aber wieder schwarz. — Verliert zwischen 110° und 120° 2 At. Wasser und den Rest bei Rothglühhitze.

	Berechnung.		HEINTZ.
MnO	28,0	24,88	24,60
PO ⁵	71,4	49,92	49,17
4 HO	36,0	25,20	26,01
MnO, 2HO, PO ⁵ + 2 Aq	135,4	100,00	99,78

E. *Pyrophosphorsaures Manganoxydul*. — Man fällt schwefelsaures Manganoxydul mit pyrophosphorsaurem Natron. — Amorphes, weißes Pulver, löslich in starken Mineralsäuren und überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron. — Wird durch Kali zersetzt. Durch Lösen in schwefliger Säure und Kochen der Lösung erhält man es in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen.

	Berechnung.		SCHWARZENBERG.
2 MnO	72,0	50,2	50,15
PO ⁵	71,4	49,8	49,85
2 MnO, PO ⁵	143,4	100,0	100,00

(Ann. Pharm. 62, 2). W.]

F. *Metaphosphorsaures Manganoxydul*. — Wird aus seiner Auflösung in Salpetersäure durch Hydrothion-Ammoniak unverändert gefällt, ohne Bildung von Schwefelmangan. Otto.

[*Dimetaphosphorsaures*. — 1. Man erhitzt schwefelsaures Manganoxydul mit reiner Phosphorsäure auf 316° . — Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; von starker Schwefelsäure gelöst.

	Berechnung.		MADDELL.
MnO	36,0	33,321	33,22
PO ⁵	71,4	66,679	66,78
MnO, PO ⁵	107,4	100,000	100,00 W.]

[2. Wird beim Vermischen einer concentrirten Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron mit überschüssigem Chlormangan bei Zusatz von Weingeist in röthlich weißen wasserhaltigen Krystallen erhalten. FLEITMANN.

	Berechnung.		FLEITMANN.
2 MnO	71	24,74	24,75
2 PO ⁵	144	50,17	
8 HO	72	25,09	26,01
2 MnO, 2PO ⁵ + 8 Aq	287	100,00	L.]

G. *Phosphorsaures Manganoxyd*. — Manganoxydoxydul oder Braunstein, mit concentrirter Phosphorsäure beinahe bis zum Glühen erhitzt, liefert eine in der Hitze halbflüssige, beim Erkalten feste, lebhaft violette Masse. Dieselbe gibt mit Wasser eine colombinrothe Lösung, die durch Vermischen mit viel Wasser nicht zersetzt, aber durch Hydrothion und schweflige Säure sogleich entfärbt wird. Bei längerem

Stehen setzt sie hellbraunrothe Krystallkörner ab. — Beim Erhitzen des Manganoxxydxyduls oder Braunsteins mit überschüssiger Phosphorsäure bis zum Glühen bleibt eine pfirsichblüthrothe, nicht in Wasser lösliche Masse, aus welcher Kalilauge braunes Oxyd scheidet, wohl metaphosphorsaures Manganoxyd. Gm.

[HERMANN findet, dass, wenn Manganoxyd (erhalten durch Glühen von salpetersaurem Manganoxxydul, welches durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurem Manganoxxydul und salpetersaurem Baryt dargestellt wird) mit wässriger Phosphorsäure gemischt, das Gemenge zur Trockne verdunstet und der Rückstand bis fast zum Rothglühen erhitzt wird, eine veilchenfarbene Masse entsteht, die sich theilweise in Wasser zu einer colombinrothen Flüssigkeit löst und ein pfirsichblüthfarbenes Pulver hinterlässt. Die Lösung setzt nach langem Stehen hellbraune Krystallkörner ab, die sich leicht auswaschen lassen, gemischt mit einem schwarzen Körper, der wahrscheinlich Manganhyperoxydhydrat ist. Wegen dieser Beimischung gaben die Krystallkörner bei der Analyse keine übereinstimmende Resultate; sie scheinen aber 35,12 bis 37,35 Proc. Manganoxyd und 48,99 bis 49,91 Proc. Phosphorsäure zu enthalten. Das pfirsichblüthfarbene Pulver ist in allen Säuren, außer in Salzsäure, unlöslich. Kalilauge scheidet beim Erwärmen leicht Manganoxyd daraus ab. Durch starkes Glühen wird es zu einem violetten Glase mit einem Verlust von 6,10 Proc. (im verschlossenen Tiegel).

	Berechnung.		HERMANN.	
			1.	2.
Mn ² O ³	80,0	25,43	25,57	25,37
3 PO ⁵	214,2	68,78	68,25	69,01
2 HO	18,0	5,79	6,21	5,62
Mn ² O ³ , 3PO ⁵ , 2HO	312,2	100,00	100,03	100,00

W. 7

Mangan und Schwefel.

A. Schwefel-Mangan. — a. Einfach. — Findet sich in der Natur als *Schwarzerz* oder *Manganglanz*. — 1. Man leitet über erhitztes Manganoxxydul oder schwefelsaures (oder kohlen-saures, FELLEBERG) Manganoxxydul so lange Hydrothiongas, als sich Wasser erzeugt. ARFVEDSON. — 2. Man fällt ein Manganoxxydulsalz durch Hydrothionammoniak, und erhitzt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in einem Strom von trockenem Hydrothiongas so lange, als noch Wasser und Schwefel fortgeht. BERZELIUS. — 3. Man erhitzt Braunstein oder kohlen-saures Manganoxxydul mit Schwefel. Das so Erhaltene enthält etwas schwefelsaures Oxydul und außerdem um so mehr Manganoxxydul-Schwefelmangan, je schneller die Erhitzung stattfand; doch wird beim mehrmaligen Glühen mit frischem Schwefel das Manganoxxydul fast gänzlich in Schwefelmangan verwandelt. ARFVEDSON. — 4. Man erhitzt schwefelsaures Manganoxxydul, entweder mit $\frac{1}{6}$ Kohle gemengt, oder in einem Kohlentiegel befindlich, bis zum Weißglühen. DÜBEREINER (*Schw.* 14, 208), BERTHIER. Hier kann ebenfalls Manganoxxydul-Schwefelmangan beige-mengt sein. [5. Man leitet Schwefelkohlenstoffdampf über in einer Porcellanröhre zum Glühen erhitzte Krystalle des natürlichen Manganoxxydhydrats. Man erhält es auf diese Weise in Afterkrystallen, die fast denselben Glanz wie die Krystalle des Manganoxxydhydrats und eine eisenschwarze Farbe mit einem Stich ins Grüne haben und ein schmutzgrünes

Pulver geben. VÖLKER. W.] — [6. Man zersetzt schwefelsaures Manganoxydul mit Einfach-Schwefelkalium in einem verschlossenen Gefäße bei erhöhter Temperatur (185°). SÉNARMONT (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129). L.]

Das natürliche Schwefelmangan krystallisirt in eisenschwarzen Würfeln, nach den Würfelflächen spaltbar, härter als Kalkspath von 4,0 spec. Gewicht und dunkelgrünem Pulver. Das künstliche nach (2 u. 3) dunkelgrünes Pulver; das nach (4) ist eine geschmolzene, löcherige; dunkelstahlgraue Masse, von halbeim Metallglanz, krystallisch-körnigem Bruch und graugrünem Strich. DÜBEREINER, BERTHIER. [Nach (6) schwarzes amorphes Pulver, in feuchter Luft wenig, in trockner Luft gar nicht veränderlich. SÉNARMONT. L.]

	[646]		DÜBEREINER.		ARFVEDSON.		DEL RIO.
			künstl.		künstl.	Nagyag.	Mexico.
Mn	28	63,64	65,86		63,13	62,29	54,5
S	16	36,36	34,14		36,87	.	39,0
Quarz	.	.	.	.	.	.	6,5
MnS	44	100,00	100,00		100,00	.	100,0

Das künstliche Schwefelmangan bräunt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, nicht das natürliche; beim Glühen an der Luft verwandelt es sich, und zwar das natürliche schwieriger, als das künstliche, in schwefligsaures Gas und Manganoxoxydul. Das Erz von Nagyag liefert 86,03 Proc. Oxyoxydul. ARFVEDSON. — Es liefert, mit überschüssigem Bleioxyd geschmolzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Reduction von Blei eine aus Bleioxyd und Manganoxoxydul bestehende Schlacke. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 252). Es verpufft in der Hitze mit Salpeter. Es wird in der Hitze nur wenig durch Chlorgas zersetzt unter Bildung von etwas Chlorschwefel, H. ROSE (*Pogg.* 42, 540); das nach (1) bereitete zerfällt hierbei in Chlorschwefel und rosenrothes krystallisches Chlormangan, FELLEBERG (*Pogg.* 50, 76). Es verwandelt sich in der Rothglühhitze in einem Strom von Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Hydrothiongas in Oxyoxydul. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 381). $3\text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$. Es entwickelt, mit wässrigen Säuren, selbst mit verdünnter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure übergossen, sehr rasch Hydrothiongas.

Gewässertes Schwefelmangan oder Hydrothion-Manganoxoxydul. — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Manganoxoxydulsalzes mit einem Hydrothionalkali in fleischrothen Flocken nieder. Bei grofser Verdünnung erscheint der Niederschlag im ersten Augenblicke weifs. Hydrothioniges Ammoniak gibt ebenfalls einen fleischrothen Niederschlag. WACKENRODER.*) — Der Niederschlag bräunt sich beim Waschen und Trocknen an der Luft durch Oxydation. — Er zerfällt beim Glühen in einer Retorte in Wasser und wasserfreies grünes Schwefelmangan. BERZELIUS. Er fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd, essigsaures Bleioxyd, salzsaures Eisenoxyd, salpetersaures Kobalt-, Nickel- oder Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). Diese Metalle werden wohl als Schwefelmetalle gefällt unter Bildung eines Manganoxoxydulsalzes. Er wird beim

*) [Beim Leiten von Hydrothion durch eine Lösung von essigsaurem Manganoxoxydul entsteht ein röthlicher Niederschlag, der 2 bis 2,5 Proc. Wasser enthält.

Kochen mit Kali weifs. WACKENRODER. [Dieses entzieht das Hydrothion. Gm.] Er löst sich in Schwefel-, Salz- und verdünnter Salpeter-Säure unter Entwicklung von Hydrothion. Er löst sich in wässriger schwefliger Säure, BERTHIER, und zwar unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von unterschwefligsaurem Manganoxydul, RAMMELSBERG. [Es entwickelt sich dabei kein Hydrothion, und die Lösung hält auch schwefelsaures Oxydul]*). — Er löst sich sehr wenig in Hydrothion-Ammoniak, [647] nicht in solchem, welches hydrothioniges beigemischt enthält. WACKENRODER. Fällt man daher ein Manganoxydulsalz durch sehr überschüssiges Hydrothion-Ammoniak, so setzt das Filtrat an der Luft oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak noch etwas gewässertes Schwefelmangan ab. WACKENRODER.

[b. Zweifelch. — Findet sich natürlich als *Hauerit*. — Man zersetzt schwefelsaures Manganoxydul mit Mehrfach-Schwefelkalium, wie bei A. a. 6. SÉNARMONT.

Ziegelrothes, amorphes Pulver, an feuchter Luft wenig, in trockener Luft gar nicht veränderlich. SÉNARMONT. — Der Hauerit findet sich in grossen glänzenden Krystallen des regulären X-Systems, von bräunlich-schwarzer Farbe. HAIDINGER. Spec. Gewicht = 3,463. HAUER.

	Berechnung.		<i>Hauerit</i> . PATKRA.
Mn	28	46,28	45,198
2 S	32	53,72	54,812
MnS ²	60	100,00	100,000 L.]

B. *Manganoxydul-Schwefelmangan*. — Man zersetzt glühendes schwefelsaures Manganoxydul durch darüber geleitetes Wasserstoffgas [oder Kohlenoxydgas. STAMMER. L.] 100 Th. trocknes schwefelsaures Manganoxydul liefern Wasser und schweflige Säure und 52,78 Th. Manganoxydul-Schwefelmangan. Auch beim Glühen eines Manganoxys mit Schwefel bildet sich, neben reinem Schwefelmangan, diese Verbindung. — Hellgrünes Pulver, heller, als das des Schwefelmangans. ARFVEDSON.

	ARFVEDSON.			Oder:	ARFVEDSON.		
2Mn	56	70	70,26	MnO	36	45	45
S	16	20	19,86	MnS	44	55	55
O	8	10	9,88				
MnS, MnO	80	100	100,00		80	100	100

In der Kälte luftbeständig; beim Erhitzen fängt es Feuer und verbrennt zu 96,27 Proc. Manganoxidoxydul, doch ist zur Verjagung allen Schwefels starke Hitze nöthig. Wird durch, in der Glühhitze darüber geleitetes, Hydrothiongas schnell in Wasser und 109,34 Proc. Schwefelmangan zersetzt. Löst sich in Säuren unter Entwicklung von Hydrothion. ARFVEDSON.

C. *Unterschwefligsaures Manganoxydul*. — Fällt man unterschwefligsauren Baryt durch schwefelsaures Manganoxydul, und lässt das Filtrat an der Luft oder unter der Glocke über Vitriolöl verdunsten, so zerfällt das Salz fast völlig in niederfallenden Schwefel und in schwefelsaures Manganoxydul. Weingeist fällt aus dem Filtrate eine

*) [Er löst sich auch in Essigsäure; dieses Verhalten kann zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt dienen (Ann. Pharm. 42, 347). W.]

concentrirtere Lösung. — 2. Frischgefälltes Hydrothion-Manganoxydul, in Wasser vertheilt, löst sich beim Durchleiten schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel zu demselben Salze. RAMMELSBURG (Pogg. 56, 305).

D. *Schwefligsaures Manganoxydul*. — Man leitet durch in Wasser vertheiltes kohlen-saures Manganoxydul schwefligsaures Gas, bis das Wasser stark nach der Säure riecht, JOHN; oder man löst das kohlen-saure Oxydul in überschüssiger wässriger schwefliger Säure und kocht die Lösung, bis das einfach-saure Salz niederfällt, BERTHIER (N. Ann. Chim. Phys. 7, 78). — Weisses, krystallisch-körniges Pulver, geschmacklos, luftbeständig, durch Glühen zersetzbar, nicht in Wasser und Weingeist löslich. JOHN. Schwierig in Wasser löslich, HEEREN, BERTHIER; leicht in wässriger schwefliger Säure, BERTHIER.

Ungefähre Berechnung.			JOHN.
MnO	36	41,86	40,2
SO ²	32	37,21	59,8
2 HO	18	20,93	
MnO,SO ² + 2Aq			100,0
	86	100,00	

[648] E. *Unterschwefelsaures Manganoxydul*. — Man leitet schwefligsaures Gas durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver. BERZELIUS befreit den feingepulverten Braunstein durch Kochen mit Salpetersäure und Auswaschen von allem Manganoxydhydrat, welches schwefelsaures Manganoxydul liefern würde. vgl. auch (I, 620, *Bildung der Unterschwefelsäure*). — Das zugleich erzeugte schwefelsaure Manganoxydul entfernt man entweder durch Abdampfen und Krystallisiren, oder durch behutsamen Zusatz von Barytwasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr salzsauren Baryt fällt, worauf das unterschwefelsaure Manganoxydul als ein zerfließliches Salz in der Flüssigkeit bleibt. WELTER u. GAY-LUSSAC.

F. *Schwefelsaures Manganoxydul*. — Vitriolöl löst das Metall sehr langsam auf; verdünnte Schwefelsäure sehr schnell. Beim Erhitzen des Braunsteins mit Vitriolöl, wo sich Sauerstoffgas entwickelt, entsteht dieselbe Verbindung.

Darstellung. 1. Man erhitzt Braunstein, zuvor durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von kohlensaurem Kalk und Bittererde befreit, mit gleichviel Vitriolöl und lässt die Masse zuletzt 1 Stunde lang gelinde glühen (wodurch das anfangs gebildet gewesene schwefelsaure Eisenoxyd und Kupferoxyd zerstört wird), löst das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Manganoxydul in Wasser auf, und dampft zur Krystallisation ab. Sollte die Flüssigkeit doch noch etwas Eisen- und Kupfer-Oxyd enthalten, so schlägt man ersteres durch Digestion mit kohlensaurem Manganoxydul, dann letzteres durch Hydrothion nieder. — 2. FISCHER glüht 1 Th. Braunstein mit 4 Th. Eisenvitriol (KLAUER 5 Th. Braunstein mit 2 Th. entwässertem Eisenvitriol), und verfäbrt dann, wie oben.

Durch Glühen der Krystalle erhält man das trockne Salz als eine weisse zerreibliche Masse, von bitterlichem Metallgeschmacke, in aufgelöster Gestalt Lackmus sehr schwach röthend. — Es hält anhaltende Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei heftigem Glühen entwickelt es Sauerstoffgas, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure, und lässt Manganoxydoxydul. — Beim Glühen mit Kohle entwickelt es schwefligsaures Gas nebst 3- bis 4-mal soviel kohlensaurem und

Kohlenoxydgas, während eine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefelmangan bleibt. GAY-LUSSAC.

	Trocken.		TURNER.	BRANDES.	FORCHHAMMER.
MnO	36	47,37	47,33	47,7	45,62
SO ³	40	52,63	52,67	52,3	54,38
MnO,SO ³	76	100,00	100,00	100,0	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das geglühte Salz schluckt begierig Wasser ein, und erhärtet damit; an der Luft zieht es 3 At. Wasser an. BRANDES.

α. Einfach-gewässert. — 1. Durch Trocknen des fünffach-gewässerten Salzes an der Luft zwischen 194 und 210°. GRAHAM (*Phil. Mag. J. 6*, 420). — 2. Fällt bei raschem Einkochen [649] einer sauren Lösung als blass röthlichgelbes Pulver nieder. KÜHN und OHLMANN (*Schw. 61*, 239). Auch aus der neutralen Lösung fällt dieses Salz beim Kochen nieder. GRAHAM.

GRAHAM. KÜHN u. OHLMANN.					
MnO	36	42,35	89,49	{ 41,23	
SO ³	40	47,06		{ 47,26	
HO	9	10,59	10,51	11,51	
MnO,SO ³ + Aq	85	100,00	100,00	100,00	

β. Zweifach-gewässert. — Scheidet sich aus beim Schmelzen des 7fach-gewässerten Salzes für sich oder beim Kochen desselben mit Weingeist. BRANDES. — Trocknet man das 5fach-gewässerte Salz bei 115° an der Luft, so bleiben auf 76 Th. (1 At.) trocknes Salz 9,92 Th. (etwas über 1 At.) Wasser; trocknet man es bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Vitriolöl, so bleiben auf 76 Th. trocknes Salz 15,87 Th. (fast 2 At.) Wasser. GRAHAM.

BRANDES. GRAHAM.					
MnO	36	38,30	80,9	{ 79,12	
SO ³	40	42,55		{ 47,26	
2 HO	18	19,15	19,1	20,88	
MnO,SO ³ + 2Aq	94	100,00	100,0	100,00	

γ. Dreifach-gewässert. — 1. Setzt sich aus der nicht zum Kochen erwärmten Lösung in Krystallrinden ab, GRAHAM, und krystallisirt oft neben dem 4fach-gewässerten Salz in weißen undurchsichtigen Rinden, BRANDES. — 2. Entsteht aus dem 4fach-gewässerten Salze im Vacuum über Vitriolöl. BRANDES. — 3. Bildet sich, wenn man das trockne Salz so lange der Luft darbietet, als es noch Wasser aufnimmt. BRANDES.

BRANDES.					
			(1)	(3)	
MnO	36	34,95	34,75	{ 75,62	
SO ³	40	38,84	38,71	{ 24,38	
3 HO	27	26,21	26,10		
MnO,SO ³ + 3Aq	103	100,00	99,56	100,00	

δ. Vierfach-gewässert. — Krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft bei gelinder Wärme, und zwar nach REGNAULT zwischen 20 und 30°. — Große, durchsichtige, gerade rhombische und 6seitige Säulen; nach KOPP von 2,092 spec. Gew.; bei gleicher Zusammensetzung bald blass rosenroth, bald farblos. Die rosenrothen Krystalle geben mit Wasser eine rosenrothe, die farblosen eine

farblose Lösung. FROMHERZ, BRANDES. — Aus einer und derselben Lösung sah WÖHLER rosenrothe und farblose, scharf begränzte Krystalle anschiesfen.

FROMHERZ UND BRANDES leiten diese Farbenverschiedenheit davon ab, dass im rothen Salze eine höhere Oxydationsstufe des Mangans beigemischt sei. Schlägt man rosenrothes schwefelsaures Manganoxydul aus einer nicht zu verdünnten Lösung durch kohlen-saures Kali nieder, löst das gewaschene kohlen-saure Manganoxydul in Schwefelsäure, fällt es wieder durch kohlen-saures Kali, löst es wieder auf, und fährt so einigemal fort, so erhält man zuletzt eine farblose Lösung, welche farblose Krystalle gibt. Bei jedesmaligem Auflösen in der Schwefelsäure wird [650] nämlich ein Theil der beigemischten höhern Oxydationsstufe in Sauerstoffgas und Oxydul zersetzt, und verschwindet so endlich. FROMHERZ. [Im Gegentheil oxydirt sich das kohlen-saure Manganoxydul ein wenig beim Auswaschen an der Luft; wäre die Erklärung richtig, so müsste das rothe Salz sich beim Kochen mit Schwefelsäure entfärben; auch müsste es durch Hydrothion oder schweflige Säure entfärbt werden, was nicht der Fall ist.] — Nach BRANDES lässt sich das rothe Salz in das farblose verwandeln, wenn man es glüht, dann in Wasser löst, oder wenn man sein Pulver mit Weingeist oder Aether kocht, dann in Wasser löst, oder wenn man seine Lösung mit wenig Zucker kocht; die auf eine dieser Weisen erhaltene farblose Lösung liefert farblose Krystalle. [Das durch Glühen von Braunstein mit rauchendem oder englischem Vitriolöl erhaltene Salz lieferte mir nach der Reinigung immer rothe Krystalle. Dieselben gegluht und wieder gelöst, gaben wieder eine rothe Lösung. Dieses vermochte ich durch schweflige Säure oder durch zweistündiges Kochen mit Zucker nicht zu entfärben, auch nicht bei Zusatz von etwas Schwefelsäure.] — BRANDES erhielt vorzüglich dann rothe Krystalle, wenn er den mit Kohle und Oel gegluhten Braunstein in Schwefelsäure löste; und farblose beim Glühen des Braunsteins mit Vitriolöl. — Nach BRANDENBURG (*Schw.* 14, 336) erhält man beim Glühen von Braunstein mit rauchendem Vitriolöl das rothe, mit englischem das weisse Salz. — vgl. S. 619 Anm. — BRÄZELIUS (*Jahresber.* 11, 156) sucht den Grund der Farbenverschiedenheit in einer Isomerie.

			MITSCHER- LICH.	BRANDES.		JOHN.
				Roth.	Farbls.	
MnO	36	32,14	68	31,61	31,14	31,00
SO ³	40	35,72		34,61	34,14	33,66
4H ₂ O	36	32,24	32	33,78	32,53	35,34
MnO, SO ³ + 4Aq	112	100,00	100	100,00	97,81	100,00

Verliert im Vacuum über Vitriolöl 1 At. Wasser. Zerfällt beim Erhitzen unter einigem Knistern, ohne Schmelzung, zu einem weissen Pulver. Tritt, gepulvert, an kochenden absoluten Weingeist 1 At. Wasser ab, an kalten Weingeist oder kochenden Aether nichts. BRANDES (*Pogg.* 20, 556).

ε. *Fünffach-gewässert.* — 1. Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung an der Luft zwischen 7 und 20°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 200). — 2. Entsteht beim Zusammenstellen des 7fach-gewässerten Salzes mit kaltem absoluten Weingeist. BRANDES. — Die Krystalle haben die Form des Kupfervitriols. MITSCHERLICH, REGNAULT.

			MITSCHERLICH.	BRANDES.	GRAHAM.
MnO, SO ³	76	62,8	61,54	62	62,48
5H ₂ O	45	37,2	38,46	38	37,52
MnO, SO ³ + 5Aq	121	100,0	100,00	100	100,00

ζ. *Siebenfach-gewässert.* — Schiefst aus der in der Kälte gesättigten Lösung an der Luft zwischen -4° und +6° an. BRANDES, REGNAULT. Durchsichtige, sehr blassrothe Krystalle, BRANDES, von der Form des Eisenvitriols, REGNAULT. Feucht anzufühlen und zwischen den Fin-

gern zerfließend; fast schon bei 19° schmelzend unter Ausscheidung zweifach-gewässerten Salzes. Verliert an der Luft zwischen 9 und 11° $4,9$ Proc. Wasser; zwischen $12,5$ und 15° , zu einer undurchsichtigen Masse verwitternd, $18,6$ Proc. (3 At.). [651] Tritt an kalten absoluten Weingeist 2 At. Wasser ab, an Weingeist von 25° 3 At., wobei es erst weich, dann hart wird und endlich zu Krystallmehl zerfällt; an kochenden absoluten Weingeist tritt es 4 At. Wasser ab. Kochender Weingeist von 55 Proc. lässt zweifach-gewässertes Salz, welches, in der Flüssigkeit erkaltend, das verlorne Wasser gröfstentheils wieder aufnimmt. Kalter Aether entzieht kein Wasser. BRANDES.

			BRANDES.	JOHN.
MnO	36	25,90	26,75	55
SO ³	40	28,77	28,34	
7H ₂ O	63	45,33	45,00	
MnO, SO ³ + 7Aq	139	100,00	100,09	100

η. Wässrige Lösung. — 1 Th. trocknes schwefelsaures Manganoxydul löst sich in 1,78 Th. Wasser von $6,25^{\circ}$ zu einer syrupdicken Flüssigkeit. 1 Th. 4fach-gewässertes Salz löst sich bei $6,25^{\circ}$ in 0,883, bei 10° in 0,79, bei $18,75^{\circ}$ in 0,82, bei $37,5^{\circ}$ in 0,67, bei 75° in 0,69 und bei 101° in 1,079 Wasser; also nimmt die Löslichkeit bis zu 75° zu, dann wieder ab. Die in der Kälte gesättigte Lösung siedet bei $102,1^{\circ}$ und trübt sich dabei unter Absatz von Krystallrinden, die in der Kälte wieder verschwinden. BRANDES.

Das schwefelsaure Manganoxydul löst sich in 500 Th. 55procentigem Weingeist, nicht in absolutem. BRANDES (*Pogg.* 20, 556).

g. Schwefelsaures Manganoxyd-Oxydul. — Das Oxyd-Oxydul (nicht das natürliche Manganoxydhydrat) löst sich in kaltem reinen, oder mit 1 bis 2 Wasser verdünnten Vitriolöl einem grofsen Theil nach mit colominrother Farbe auf, welche durch Verdünnung mit Wasser kermesinroth wird. Auch kann man 1 Th. Braunstein oder Manganoxyd mit 13 Th. Vitriolöl gelinde erhitzen, bis die Hälfte des hierdurch entwickelbaren Sauerstoffs entwichen ist, und die Masse in wenig kaltem Wasser lösen; 1 Theil derselben färbt 1280 Th. Wasser lebhaft roth. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 5, 214). — Die Flüssigkeit wird durch Erhitzen, unter Fällung von Hyperoxydhydrat, und ohne Entwicklung von Sauerstoffgas, in schwefelsaures Manganoxydul mit Ueberschuss der Säure verwandelt und damit entfärbt; sie wird durch reine und kohlen-saure Alkalien rothbraun, durch Einfach-Cyaneisenkalium gelbbraun gefärbt; bei der Verdünnung mit Wasser fällt nach einiger Zeit braunschwarzes Hyperoxyd nieder, während Oxydul gelöst bleibt. Viele desoxydirende Stoffe verwandeln das Salz in saures schwefelsaures Manganoxydul. Namentlich entfärben die Lösung: Schweflige Säure; salpetrige Salpetersäure; salzsaures Zinnoxidul; schwefelsaures Eisenoxydul; salpetersaures Quecksilberoxydul (dieses unter Fällung von weifsem schwefelsauren Quecksilberoxyd); Essigsäure, Weingeist, Steinöl, [652] Terpentinöl, Lavendelöl und Stärkmehl; Klee-säure bewirkt, vor der Entfärbung, eine braune Färbung; eben so arsenige Säure, welche zugleich ein braunes Oxyd färbt; Salzsäure und Hydrothion bräunen die Flüssigkeit, Weinsäure und Gummi machen sie braun und trübe. FROMHERZ. Die Auflösung ist entweder als ein Gemisch von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Manganoxyd zu betrachten, oder mit FROMHERZ als ein Gemisch von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsau-

rer Mangansäure; nach Demselben lässt sich daher auch eine solche rothe Flüssigkeit erhalten, wenn man zu saurem schwefelsauren Oxydul Mangansäure fügt, während bei Mangel an überschüssiger Schwefelsäure, oder zu großem Verhältniss von Mangansäure ein brauner Niederschlag entsteht.

H. *Schwefelsaure Uebermangansäure?* — Fügt man zu der Lösung des übermangansäuren Kali's so viel Wasser, dass eine hinreichende Erhitzung erfolgt, so entwickelt sich ein violetter Dampf, der sich an den Wandungen des Gefäßes verdichtet und bald zersetzt. CHEVILLON u. EDWARDS. — Ein Gemenge von gepulvertem mineralischen Chamäleon (mangansäurem Kali) oder von übermangansäurem Kali und wenig Vitriolöl (bei überschüssigem Vitriolöl erfolgt die Entwicklung mit einer Art von Explosion), in einer Retorte gelinde erwärmt, entwickelt schön rothe Dämpfe, die Lunge sehr angreifend, welche bei Abwesenheit von Wasser gern in Hyperoxydhydrat und Sauerstoffgas zerfallen, aber, wenn sich dieses in der Vorlage befindet, von ihm mit rother Farbe aufgenommen werden. UNVERDORPEN (*N. Tr.* 9, 1, 36; *Ausz. Pogg.* 7, 322). — Das Chamäleon erhitzt sich beim Mischen mit Vitriolöl auf 130° und entwickelt violettrothe Dämpfe, von eigenthümlichem starken Geruch, die sich in der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage zu einer rothen Flüssigkeit verdichten, welche Mangansäure und Schwefelsäure hält. — Mangansäure, mit fast wasserfreier Schwefelsäure zuerst gelinde erwärmt, bis ein geschmolzenes violettes Gemisch entstanden ist, dann stärker, wobei das Gemisch grün wird, liefert kermesinrothe Dämpfe, die sich in dunkel kermesinrothen Nadeln anlegen; dieselben werden durch Wasser in Schwefelsäure und Manganhyperoxyd zersetzt. Man erhält auch rothe Dämpfe beim Erhitzen von mangansäurem Baryt mit fast wasserfreier Schwefelsäure, aber keine, wenn man die aus rauchendem Vitriolöl durch Erhitzen entwickelten Dämpfe über Mangansäure, mangansaures Kali oder mangansäuren Baryt leitet. HÜNFELD (*Schw.* 60, 133). — Chamäleon, aus völlig chlor-freien Materialien bereitet, gibt die rothen Dämpfe ebenfalls. GM.

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmangan.* — Salzsaures Manganoxydul gibt mit Hydrothioncarbon-Kalk zuerst eine durchsichtige, dunkelbraune Flüssigkeit, welche dann, sich gelb färbend, ein rothgelbes Pulver absetzt. Dieses wird durch Trocknen etwas dunkler; zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure, Schwefel und zurückbleibendes grünes Schwefelmangan; löst sich ein wenig mit gelber Farbe, in Wasser. BERZELIUS.

K. *Einfach-Schwefelphosphormangan.* — *Mangan-Sulfosubphosphit.* — MnS, PS . — Man bringt nach (2) bereitetes Schwefelmangan (II, 637) in die mittlere von 3 an eine Barometerröhre geblasenen Kugeln, übergießt es mittelst eines Stechhebers mit Einfach-Schwefelphosphor (PS), und erhitzt es gelinde und anhaltend, während ein Strom von trockenem Wasserstoffgas hindurchgeht. Das Schwefelmangan nimmt beim Erwärmen den Schwefelphosphor unter einer solchen Erhitzung auf, dass [653] ein Theil desselben in die Kugeln rechts und links überdestillirt. Der auf die Seite des Wasserstoffapparats übergegangene Schwefelphosphor geht dann mit dem Wasserstoffgas allmählig wieder zu dem Schwefelmangan über, und sättigt es vollends. Wenn aller überschüssige Schwefelphosphor weiter gegangen ist, lässt man den Apparat, während das Wasserstoffgas hindurch strömt, erkalten.

Gelbgrün, von gleichem Pulver, lose zusammenhängend. — Entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, noch vor dem Glühen allen Schwefelphosphor in flüssiger Gestalt, während reines Schwefelmangan bleibt. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit starker Phosphorflamme, unter Rücklassung des Schwefelmangans. — Löst sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung eines pomeranzengelben Klumpens von rothem Einfach-Schwefelphosphor. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 147).

Mangan und Selen.

A. *Gewässertes Selen-Mangan* oder *Hydroselen-Manganoxydul*. — Die Manganoxydulsalze geben mit Hydroselen-Alkalien einen blassrothen Niederschlag, der an der Luft durch Zersetzung des Hydroselens dunkler roth wird.

B. *Selenigsaures Manganoxydul*. — a. *Einfach*. — Weisses, zartes Pulver, leicht schmelzbar; zersetzt sich durch Schmelzen nur beim Zutritt der Luft, wo sich das Oxydul oxydirt und die Säure entweicht; zerfrisst im schmelzenden Zustande noch schneller, als das Kalk- und Bittererde-Salz, das Glas, indem es dasselbe, noch unter dessen Schmelzpunkte, ganz blasig macht. Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS. [MUSPRATT löst kohlenensaures Manganoxydul in seleniger Säure und erhält ein weisses, sandiges Pulver, das mit kalter Salzsäure eine farblose, und mit heisser eine blassrothe Lösung gibt.

	Berechnung.		MUSPRATT.
MnO	36	32,73	
SeO ²	56	50,90	50,00
2 HO	18	16,37	
MnO,SeO ² + 2 Aq	110	100,00	W.]

b. *Zweifach*. — Krystallisirbar; leicht in Wasser löslich; verliert, in verschlossenen Gefässen erhitzt, das zweite At. Säure. BERZELIUS.

Mangan und Iod.

A. *Iod-Mangan* und *Hydriod-Manganoxydul*. — Die Lösung des kohlen-sauren Manganoxyduls in wässrigem Hydriod lässt eine weisse, krystallische Masse von etwas styptischem Geschmack, bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung schmelzbar, bei Luftzutritt in Ioddampf und Manganoxydul zerfallend. Sie zerfließt an der Luft, und löst sich leicht in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen weisse Nadeln anschleissen lässt. Die Lösung zersetzt sich an der Luft ein wenig unter Absatz brauner Flocken. Brom und Chlor, sowie concentrirte Salpeter- oder Schwefel-Säure machen daraus das Iod frei. LASSAIGNE.

	LASSAIGNE.		
Mn	28	18,18	17,62
J	126	81,82	82,38
MnJ	154	100,00	100,00

[654] B. *Hydriod-Manganoxydul*. — Sehr fein gepulverter Braunstein, mit kaltem wässrigen Hydriod geschüttelt, gibt eine dunkelgelbrothe Lösung, welche sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Iod rasch in Hydriodmanganoxydul zersetzt. LASSAIGNE.

C. *Iodsaures Manganoxydul*. — Fällt beim Mischen sehr concentrirter heisser Lösungen von essigsauerm Manganoxydul und iodsaurem Natron als ein blassrothes Krystallpulver nieder, welches gewaschen und getrocknet wird. Lässt beim Glühen Manganoxydroxydul, frei von Iod. Löst sich in ungefähr 200 Th. Wasser. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 558).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
MnO	36	17,82	17,626
JO ⁵	166	82,18	
MnO,JO ⁵	202	100,00	

Mangan und Brom.

A. *Brom-Mangan*. — 1. Erhitztes Manganpulver absorbirt den Bromdampf, eine geschmolzene blass rosenrothe Masse bildend. — 2. Die Lösung des kohlensauren Manganoxyduls in wässrigem Hydrobrom, abgedampft und in einer Glasröhre mit ausgezogener Spitze geglüht, lässt dieselbe blass rosenrothe Masse. LÖWIG. — Das Brommangan zerfällt an der Luft geglüht, völlig in Bromdampf und Manganoxyd-oxydul; es entwickelt mit Schwefelsäure Hydrobromgas und Bromdampf. LÖWIG.

Gewässertes Brommangan oder Hydrobrom-Manganoxydul. — Das Brommangan ist sehr zerfließlich. BERTHEMOT. Man löst kohlensaures Manganoxydul in wässrigem Hydrobrom, LÖWIG, oder digerirt Mangan mit Brom und Wasser, BERTHEMOT. Die Lösung lässt beim Abdampfen in gelinder Wärme ein hellrothes Pulver, LÖWIG; sie liefert kleine Nadeln von stechendem Geschmacke, beim Erhitzen erst im Krystallwasser schmelzend, dann zu Brommangan austrocknend. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 392). — Bromwasser verwandelt das Manganoxydul in schwarzes Hydrat und in sich lösendes Brommangan. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 178).

B. *Bromsaures Manganoxydul*. — Die Auflösung des kohlensauren Manganoxyduls in wässriger Bromsäure zersetzt sich wenige Augenblicke nach ihrer Bildung unter Freiwerden von Brom und Fällung sämtlichen Mangans in Gestalt von Manganhypoxxydhydrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 66).

Mangan und Chlor.

A. *Einfach-Chlormangan*. — 1. Mangan entzündet sich im Chlorgas und verbrennt zu Chlormangan. H. DAVY. — [655] 2. Man dampft das salzsaure Manganoxydul ab, und erhitzt den trocknen Rückstand, PROUST (*N. Gehl.* 3, 429); um die Luft dabei abzuhalten, in einer zugeschmolzenen Glasröhre, deren Spitze fein ausgezogen wird, J. DAVY (*Schw.* 10, 329); oder in einem Strom von salzsaurem Gas, TURNER. — 3. Man leitet über kohlensaures Manganoxydul zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in schwacher Glühhitze salzsaures Gas. ARFVEDSON. — Auch wenn man Chlorgas durch ein stark glühendes Gemenge von Manganoxydul und Kohle leitet, bilden sich Nadeln von Einfach-Chlormangan, die der Kohle beigemengt bleiben. H. ROSE (*Pogg.* 27, 574).

Rosenroth, ARFVEDSON (*Schw.* 42, 213). Wenn durch Luftzutritt Manganoxyd entstand, schmutzigröth oder braun. Von krystallisch blättrigem Gefüge; schmilzt in der Rothglühhitze zu einem Oel, welches beim Erkalten wieder krystallisch erstarrt; verflüchtigt sich nicht unter dem Schmelzpunkte des Glases. Schmeckt nicht unangenehm salzig. PROUST, H. DAVY, TURNER.

			TURNER.	ARFVEDSON.	BRANDES.	J. DAVY.
Mn	28	44,16	43,8	44,25	44,74	46
Cl	35,4	55,84	56,2	55,75	55,26	54
MnCl	63,4	100,00	100,0	100,00	100,00	100

Zersetzt sich, an der Luft geglüht, sofern sie Wasser hält, in salzsaures Gas und Manganoxxydul. J. DAVY. Es wird kein Chlor frei. GM. Wird in der Glühhitze nicht durch Wasserstoffgas zersetzt, ARFVEDSON; aber durch Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure und Phosphormangan, H. ROSE. Wohl so: $3\text{MnCl} + \text{PH}_3 = 3\text{MnP} + 3\text{HCl}$. — Wird durch Glühen mit Schwefel von Theil zu Schwefelmangan. A. VOGEL. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl rasch alle Salzsäure und wird zu schwefelsaurem Oxydul. A. VOGEL. Aus der wässrigen Lösung fällt Chlor in der Wärme schwarzes Hyperoxydhydrat, JOHN; eben so unterchlorige Säure unter Freiwerden von Chlorgas, BALARD. Chlorkalk färbt die Lösung erst roth, dann violett; hierauf färbt kohlen-saures Kali die Flüssigkeit grün, unter Fällung von kohlen-saurem Kalk. PEARSALL.

Gewässertes Einfach-Chlormangan oder *salzsaures Mangan-oxxydul*. — 1. Das Metall löst sich in wässriger Salzsäure leicht unter Wasserstoffgasentwicklung auf. — 2. Man löst das kohlen-saure Oxydul in wässriger Salzsäure. — 3. FARADAY erhitzt ein Gemenge von stark geglühtem und sehr feingepulvertem Braunstein mit Salniak sehr langsam, zuletzt bis zum gelinden Glühen, und zieht das gebildete Chlormangan mit Wasser aus. Bei Ueberschuss von Braunstein treten die übrigen in demselben enthaltenen Metalle nicht in Verbindung mit Chlor. Man hat den Braunstein vor dem Glühen durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von kohlen-saurem Kalk zu befreien. — Um hierzu die Lösung des salzsauren Mangan-oxxyduls zu benutzen, welche [656] bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten wird, dampft sie EVKRITT (*Phil. Mag. J. 6, 193*) in einer Porcellanschale zur Trockne ab, erhitzt die Masse unter fleißigem Umrühren, bis sie aschgrau wird und keine Salzsäure mehr entwickelt, wodurch das Chloreisen theils verflüchtigt, theils in entweichende Salzsäure und in Eisenoxyd zersetzt wird, löst den Rückstand in Wasser und filtrirt; — oder er kocht die durch Abdampfen neutral gemachte Lösung mit kohlen-saurem Manganoxxydul, durch welches alles Eisenoxyd gefällt wird. [Kupferoxyd könnte zurückbleiben.]

Das Salz krystallisirt schwierig, am besten beim langsamen Verdunsten, in rosenrothen (oder oft auch farblosen, FROMHERZ, BRANDES), länglich 4seitigen, an allen Enden zugespitzten, oft auch an den Ecken abgestumpften Tafeln, von 1,56 spec. Gewicht, und von brennendem, hinterher salzigen Geschmack. JOHN. Die Krystallform ist wahrscheinlich dieselbe, wie die des eben so zusammengesetzten salzsauren Eisenoxxyduls. s. dieses. — Farblose Krystalle erhält man nach FROMHERZ, wenn man die Lösung wiederholt durch kohlen-saures Kali fällt und das gefällte kohlen-saure Manganoxxydul wiederholt in Salzsäure löst, wie es beim schwefelsauren Manganoxxydul (II, 641, unten) angegeben ist.

			BRANDES.	GRAHAM.	BUCHOLZ.
Mn	28	28,17	28,08	63,88	29
Cl	35,4	35,61	34,68		
4H ₂ O	36	36,22	37,24	36,12	42
MnCl + 4 Aq	99,4	100,00	100,00	100,00	
Oder:					
MnO			36	36,22	
HCl			36,4	36,72	
3H ₂ O			27	27,06	
MnO, HCl + 3 Aq			99,4	100,00	

Die bei 0° erzeugten Krystalle halten nicht mehr Wasser. BRANDES.

Die Krystalle verlieren in der luftleeren oder luftgefüllten Glocke über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur 2 At. Wasser. GRAHAM. Sie werden bei 25° weiß und undurchsichtig, JOHN; sie verlieren zwischen 25 und 37° unter Knistern hygroskopisches Wasser und werden hart; bei 37,5° werden sie zäh, bei 50° dickflüssig und bei 87,5° bilden sie eine dünne Flüssigkeit, welche bei 106° ins Kochen kommt; erhält man die Masse einige Zeit nahe bei 100°, so verliert sie 28 Proc. (3 At.) Wasser und lässt ein weißes Pulver, welches hiernach 1 At. Wasser zurückhält. BRANDES.

Wässriges Chlormangan. — Das trockne und gewässerte Chlormangan zerfließt schnell an der Luft, JOHN: hierbei nimmt 1 Th. Krystalle 1,2 Th. Wasser auf, BRANDES. 1 Th. krystallisiertes Salz löst sich bei 10° in 0,66, bei 31,25° in 0,37, und bei 62,5°, so wie bei 87,5 und bei 106° in 0,16 Th. Wasser. BRANDES. Die Lösung ist blass rosenroth und dünn syrupartig.

Löst sich leicht in Weingeist, JOHN, nicht in Aether und Terpenthinöl, BRANDES.

[657] *B. Salzsäures Manganoxyd.* — Das fein vertheilte, um Erhitzung zu vermeiden, langsam einzutragende Oxyd-Oxydul oder Oxyd löst sich in kalter, concentrirter wässriger Salzsäure mit brauner Farbe auf; die Auflösung wird langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen oder Einwirken des Sonnenlichtes, unter Entwicklung von Chlor, zu salzsaurem Manganoxydul entfärbt, und sie wirkt deshalb auf Metalle eben so lösend, wie wässriges Chlor. Auch erzeugt sie aus schwefliger und Hydrothion-Säure Schwefelsäure und aus Weinsäure Kohlensäure. Größere Mengen von Wasser bilden, unter Fällung von Manganoxyd, salzsaures Oxydul. FORCHHAMMER.

C. Dreifach-Chlormangan? — Man fügt zur grünen Lösung des mineralischen Chamäleons Schwefelsäure, bis sie roth geworden ist, dampft zur Trockne ab, löst den aus schwefelsaurem und übermangansaurem Kali bestehenden Rückstand in Vitriolöl, bringt die Lösung in eine tubulirte Retorte, und trägt in dieselbe so lange Stücke von geschmolzenem Kochsalz, als sie noch einen gefärbten Dampf entwickelt. Der übergehende kupferrothe oder grüne Dampf verdichtet sich in einer mit der Retorte verbundenen, auf — 15 bis 20° abgekühlten Röhre gänzlich zu einer grünbraunen Flüssigkeit. Der Dampf, in einer weiten Röhre mit feuchter Luft in Berührung gebracht, erzeugt einen dicken rosenrothen Nebel, und setzt unter Bildung von Salzsäure an die Wandungen der Röhre purpurrothe Uebermangansäure ab. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 36, 81; auch *Pogg.* 11, 165; auch *N. Tr.* 17, 1, 194). — Ist vielleicht eine dem chromsauren Dreifach-Chlorchrom ähnliche Verbindung. H. ROSK.

D. Ueberchlorsaures Manganoxydul. — Man fällt schwefelsaures Manganoxydul durch in richtigem Verhältnisse zugefügten überchlorsauren Baryt, erhitzt und lässt das Filtrat in der Darre verdunsten. — Lange, sehr zerfließliche Nadeln, auch in absolutem Weingeist löslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305).

Mangan und Fluor.

A. Einfach-Fluor-Mangan. — Fällt beim Abdampfen der aus kohlensaurem Manganoxydul und wässriger Flusssäure bereiteten Auf-

lösung in blafs amethystrothen, kleinen, undeutlichen Krystallen oder als ein eben so gefärbtes Pulver nieder; durch Glühhitze nicht zersetzbar; durch Vermittlung überschüssiger Säure in Wasser löslich. BERZELIUS. vgl. auch UNVERDORPEN (N. Tr. 9, 1, 34).

B. *Anderthalb-Fluor-Mangan*. — Man löst geschlämmtes natürliches Oxydhydrat in wässriger Flusssäure und überlässt die tief dunkelrothe Auflösung des sauren flusssauren [658] Manganoxys dem freiwilligen Verdunsten. — Dunkelbraune Säulen, wenig, mit rubinrother Farbe, durchsichtig, von rosenrothem Pulver. Löst sich vollständig in kleinen Mengen von Wasser; die Auflösung setzt beim Verdünnen oder Kochen ein *basisches Salz* ab, während ein *saures* gelöst bleibt. Beim Erkalten löst sich ein Theil von ersterem wieder auf, wofern freie Säure vorhanden ist. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung reines Oxydhydrat, frei von Flusssäure. BERZELIUS.

C. *Viertelhalb-Fluor-Mangan*. — Uebergießt man in einer Platinretorte ein Gemenge von 2 Th. mineralischem Chamäleon oder krystallisirtem übermangansauren Kali und 1 Th. Flussspath mit Vitriolöl, so entwickelt sich ein gelber Dampf (oder Gas), der sich da, wo er mit der Luft in Berührung tritt, sofern sie Wasser hält, purpurroth färbt. Der gelbe Dampf zerfällt in Berührung mit Glas in Fluorsiliciumgas und Uebermangansäure, welche das Glas als eine braune Schicht überzieht, in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Chlorcalcium erhitzt sich in dem gelben Dampfe unter Chlorentwicklung. Er wird von Wasser absorbirt und bildet damit eine purpurrothe Flüssigkeit, welche Flusssäure und Uebermangansäure hält. Dieselbe hält sich in verschlossener Flasche, entwickelt aber beim Abdampfen Sauerstoffgas und Flusssäuredampf, und lässt einen braunen glänzenden Rückstand, aus welchem Wasser flusssaures Manganoxyd auszieht, ein schwarzes basisches Salz lassend. Sie löst Kupfer, Quecksilber und Silber (nicht Gold und Platin), unter völliger Entfärbung zu flusssaurem Salz auf. WÖHLER (Pogg. 9, 619). vgl. DUMAS (Ann. Chim. Phys. 36, 82).

Mangan und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Manganoxydul*. — Zerfließlich. MITSCHERLICH.

B. *Salpetersaures Manganoxydul*. — Das Mangan löst sich leicht, unter Entwicklung von Wärme und Salpetergas, in der Salpetersäure auf; das Hyperoxyd löst sich nur dann in erhitzter Salpetersäure auf, wenn sie Zucker oder einen andern desoxydirenden Körper enthält, der sie in salpetrige Säure verwandelt; oder, nach SCHEELÉ, wenn sie dem Sonnenlichte dargeboten ist, welches sie in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt. — Das Salz krystallisirt schwierig, in Verbindung mit Wasser, in weissen, der Länge nach gestreiften Nadeln, welche, erhitzt, schnell zerfließen, Salpetersäure in zersetzter Gestalt entwickeln, und schwarzes Oxyd lassen. An der Luft zerfließend, leicht in Wasser und Weingeist auflöslich. JOHN. — Die Krystalle halten 6 At. Wasser. MILLON (Compt. rend. 14, 905).

[659] C. *Uebermangansaures Ammoniak*. — Man zersetzt übermangansaures Silberoxyd durch Reiben mit der genau erforderlichen Menge Salmiak und mit Wasser, filtrirt und dampft zur Krystallisation

ab. Krystalle des 2- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig. 53*; $u : u = 102^\circ 20'$; $1 : 1 = 102^\circ$. Sie zersetzen sich leicht beim Erhitzen. Ihre Lösung lässt sich, wofern sie kein überschüssiges Ammoniak hält, ohne Zersetzung abdampfen. **MITSCHERLICH.**

D. Kohlensaures Manganoxydul-Ammoniak. — Fällt man ein Manganoxydulsalz durch Kali oder kohlensaures Kali, und fügt kohlensaures Ammoniak hinzu, so löst sich das gefällte gewässerte oder kohlensaure Manganoxydul schnell wieder auf zu einer Flüssigkeit, welche sich erst weiß, dann braun trübt. **WITTEKIN** (*Repert.* 57, 30).

E. Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak. — Man erhitzt ein Gemisch von wässrigem salzsauren Manganoxydul, freier Salzsäure und Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron in einem Kolben zum Kochen, übersättigt mit Ammoniak und verschleift sogleich den Kolben. Das zuerst niederfallende weiße, gewässerte phosphorsaure Manganoxydul verwandelt sich in einigen Minuten in die perlgänzenden Schuppen des Doppelsalzes, welches auf dem Filter mit Wasser gewaschen wird. Wurde die Luft nicht völlig abgehalten, so tritt durch Beimischung von Manganoxydhydrat eine röthliche Färbung des Salzes ein; ist es einmal gebildet, so ist es an der Luft unveränderlich, und kann mit lufthaltigem Wasser gewaschen werden. — [HEINTZ tröpfelt gewöhnlich-phosphorsaures Natron in eine kalte salmiakhaltige, schwach ammoniakalische Manganoxydullösung. **W.**] — Weiße, perlgänzende Schuppen, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnlich.

	OTTO.		
NH ³	17	9,07	9,16
2 MnO	72	38,42	37,84
cPO ⁵	71,4	38,10	37,86
3 HO	27	14,41	15,14
NH ³ O, 2 MnO, cPO ⁵ + 2 Aq	187,4	100,00	100,00

Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Wasser, und lässt 75,7 Proc. weißes [halb-pyro-] phosphorsaures Manganoxydul. [Verliert zwischen 110° und 120° nur hygroskopisches Wasser. **W.**] Wird durch concentrirte Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; nicht durch Ammoniak oder kohlensaures Kali. Löst sich leicht in verdünnten Säuren; hieraus fällt Ammoniak zuerst phosphorsaures Manganoxydul, welches sich bald wieder in das Doppelsalz verwandelt. Löst sich nicht in Wasser und Weingeist, selbst nicht beim Kochen. **OTTO** (*Schw.* 66, 288).

F. Schwefelsaures Manganoxydul mit Ammoniak. — 100 Th. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul verschlucken sehr langsam 43,68 Th. trocknes Ammoniakgas, zu einem weißen Pulver zerfallend. Dasselbe, in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt, wird nach längerer Zeit bräunlichweiß; an der Luft verliert es sein Ammoniak, beim Glühen völlig. Scheidet beim Auflösen in Wasser Manganoxydhydrat ab. **H. ROSE** (*Pogg.* 20, 148).
[660]

	H. ROSE.		
MnO, SO ³	76	69,09	69,60
2 NH ³	34	30,91	30,40
MnO, SO ³ + 2 NH ³	110	100,00	100,00

G. Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak. — Durch Vermischen schwefelsauren Manganoxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak

und Abdampfen zum Krystallisiren. JOHN. Auch schwefelsaures Manganoxydul mit Salmiak liefert diese Krystalle, während in der Mutterlauge salzsaures Manganoxydulammoniak bleibt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 1, 195). — Blass rosenrothe, durchsichtige Krystalle, nach MITSCHERLICH von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniak. (*Fig.* 84.) — Die Krystalle verlieren zwischen 75 und 87° einen Theil des Krystallwassers, beim Glühen sämmtliches nebst dem schwefelsauren Ammoniak. A. VOGEL. Leicht in Wasser löslich, in feuchter Luft zerfließend. JOHN. Bei abgehaltener Luft nicht durch Ammoniak fällbar.

Berechnung nach MITSCHERLICH.

NH ³	14	6,11
MnO	72	31,44
2SO ³	80	34,94
7Aq	63	27,51
NH ⁴ O,SO ³ + MnO,SO ³ + 6Aq		229
		100,00

H. *Schwefelsaures Manganoxyd-Ammoniak.* — *Ammoniak-Manganalaun.* — Man erhitzt Braunsteinpulver gelinde mit Vitriolöl, versetzt die rothe Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak und lässt krystallisiren. — Dunkelrothe, regelmässige Oktaeder, bloß aus einer sehr sauren Flüssigkeit krystallisirend, beim Auflösen in Wasser sich unter Absatz von Manganoxyd zersetzend. MITSCHERLICH.

Berechnung nach MITSCHERLICH.

NH ³	17	3,53
Mn ² O ³	80	16,60
4SO ³	160	33,19
25HO	225	46,68
NH ⁴ O,SO ³ + Mn ² O ³ ,3SO ³ + 24Aq		482
		100,00

I. *Salzsaures Manganoxydul-Ammoniak.* — Durch Vermischen von salzsaurem Manganoxydul mit Salmiak. Krystallisirbar. [HAUTZ (*Ann. Pharm.* 66, 286) bereitet eine Lösung von 2 At. Einfach-Chlormangan und 1 At. Salmiak und lässt krystallisiren. — Blassrothes Salz, von der Form des entsprechenden Bittererdesalzes; löslich in 1½ Th. kaltem Wasser. W.] Ammoniak fällt die wässrige Lösung nicht bei völlig abgehaltener Luft; tritt diese aber hinzu, so trübt sie sich erst weiß, dann braun und setzt das Mangan als Oxydhydrat um so vollständiger ab, je überschüssiger das Ammoniak ist. Vergl. HATCHETT (*Schw.* 14, 352) und (II, 620.)

Gewässertes, kohlensaures und phosphorsaures Manganoxydul lösen sich in wässrigem Salmiak. BRETT. Die Lösung wird durch Hydrothion fleischroth gefällt, BRETT, und trübt sich allmählig von selbst, wobei die des Oxydulhydrats einen braunen Niederschlag gibt, WITTSTEIN. Ohne Zweifel hält die Lösung obiges Doppelsalz neben ätzendem, kohlensauren oder phosphorsauren Ammoniak. — Eben so verhält sich gewässertes, kohlensaures oder phosphorsaures Manganoxydul gegen schwefelsaures oder salpetersaures Ammoniak.

[661]

M a n g a n u n d K a l i u m .

A. *Mangansaures Kali.* — *Mineralisches Chamäleon, Chamaeleon minerale.* — Entsteht beim Glühen irgend eines Manganoxys mit Kalihydrat, kohlensaurem Kali, Salpeter oder Kali und chlorsaurem Kali zugleich. In den 2 letztern Fällen wird der Sauerstoff zur Bildung der Mangansäure von dem Salpeter oder chlorsauren Kali geliefert; bei Anwendung von gewässertem oder kohlensaurem Kali von der Luft, oder wenn diese abgehalten

Ist, bei Anwendung von Braunstein von einem Theil desselben, welcher zu Oxyd-Oxydul reducirt wird. Nach CHEVILLOT u. EDWARDS verschlucken 44 Th. (1 At.) Braunstein, mit der 4fachen Menge Kalihydrat in Sauerstoffgas geglüht, 9,4 bis 10,4 Th. Sauerstoff, also etwas über 1 At., doch hielt vielleicht der Braunstein Manganoxyd beigemengt. — Die grüne Färbung von Kali oder kohlensaurem Kali, in welches während des Glühens Asche fällt, rührt von der Bildung mangansauern Kali's her.

Darstellung. Man glüht 1 Th. sehr fein gepulverten Braunstein, oder ein anderes Manganoxyd mit 3 Th. Salpeter, oder, bei freiem Luftzutritt, mit 2 Th. Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, bis sich eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten größtentheils, mit dunkelgrüner Farbe, löslich zeigt. Bei Anwendung von Salpeter wird das Gemisch während des Glühens immer dickflüssiger, und geht endlich in einen teigigen Zustand über. — So erhält man das *mineralische Chamäleon*, *Chamaeleon minerale*, welches schwarzgrün ist, ein dunkelgrünes Pulver liefert, und neben mangansauerm Kali noch Manganoxyd, Kali, kohlen-saures Kali und salpetrigsaures Kali halten kann.

Um hieraus das reine krystallisirte Salz zu erhalten, löst man es in wenig Wasser, decanthirt die Lösung vom Manganoxyd, und lässt sie im Vacuum über Vitriölöl verdunsten. Es bilden sich grüne Krystalle völlig von der Form des schwefelsauren Kali's. (Fig. 76; $y : y' = 121^\circ 10\frac{1}{2}'$; $y : h = 119^\circ 24\frac{1}{2}'$.) MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.		Oder:		MITSCHERLICH.	
KO	47,2	47,58	3 KO	141,6	47,58	46,34
MnO ³	52	52,42	Mn ³ O ⁴	116	38,98	38,12
			5 O	40	13,44	14,50
KO, MnO ³	99,2	100,00	3 (KO, MnO ³)	297,6	100,00	98,96

Die Krystalle entwickeln beim Kochen mit wenig verdünnter Salpetersäure, unter Fällung von Manganhyperoxydhydrat, 8,7 Proc. Sauerstoffgas. Sie zerfallen mit Wasser in eine rothe Lösung des übermangansauern Kali's und in braunes krystallisches Manganhyperoxyd-Kali, welches hierauf unter Abtreten des Kali's an das Wasser in schwarzes Manganhyperoxydhydrat übergeht. MITSCHERLICH. $3(KO, MnO^3) = KO, Mn^3O^7 + 2KO + MnO^2$. Es scheint, dass die Affinität des Wassers zum Kali, wodurch dem Salze $\frac{2}{3}$ desselben entzogen werden, diese Zersetzung veranlasst. Im wässrigen Kali lösen sich die Krystalle unzersetzt mit grüner Farbe, und schießen beim Verdunsten im Vacuum neben dem freien Kali wieder an; wenn jedoch die Lösung in Kalilauge der Luft dargeboten wird, [662] so erfolgt unter Kohlensäureanziehung Röthung der Flüssigkeit nebst Niederschlag von Hyperoxyd. MITSCHERLICH. — Das Chamäleon löst sich wegen größeren Kaligehaltes in Wasser zuerst mit dunkelgrüner Farbe; diese geht verschieden schnell durch Blau, Violett und Purpurn in Kermesinroth über, sofern dem Salze das überschüssige Kali durch das auflösende Wasser, besonders, wenn es in großer Menge angewandt oder heiß ist, und durch Kohlensäure der Luft entzogen wird; aus denselben Gründen erzeugen auch Schwefelsäure, Salpetersäure, kohlensaures Ammoniak u. s. w. die rothe Farbe. CHEVILLOT u. EDWARDS. Die Lösung des Chamäleons in ausgekochtem Wasser färbt sich auch in vollkommen damit gefüllten, luftdicht verschlossenen Gefäßen allmählig roth, also reicht die Affinität des Wassers zum Kali schon hierzu hin; dabei fällt etwas [Hyper-] Oxyd nieder. FROMHERZ. Die grüne Lösung röthe sich für sich oder

durch Zutritt von Kohlensäure, Salpetersäure u. s. w., so fällt hierbei immer Manganhyperoxyd nieder. FORCHHAMMER.

B. Uebersmangansäures Kali. — 1. Man glüht 1 Th. Braunstein mit 1 Th. Kalihydrat (oder 1,8 Salpeter), löst die Masse in Wasser auf (was mit rother Farbe erfolgt), decanthirt die Auflösung, dampft sie rasch ab, bis sich kleine Nadeln bilden, und dann behutsam, wo die Krystallisation erfolgt. CHEVILLON u. EDWARDS. — 2. Man trägt in chloresäures Kali, über der Weingeistlampe schmelzend, Kalihydrat, dann überschüssigen, fein gepulverten Braunstein, der sich sogleich mit prächtig grüner Farbe löst, erhitzt bis zur völligen Zersetzung des chloresäuren Kali's, kocht die Masse nach dem Erkalten mit wenig Wasser, wobei die grüne Farbe der Lösung in Roth übergeht, decanthirt noch heiss vom Braunstein und lässt zum Krystallisiren erkalten. Die Mutterlauge des übersmangansäuren Kali's liefert Krystalle von Chlorkalium; war das chloresäure Kali nicht völlig zersetzt, so erhält man auch hiervon Krystalle, durch beigemishtes übersmangansäures Kali schön roth gefärbt. WÜHLER (*Pogg.* 27, 626). — GREGORY (*J. Pharm.* 21, 312; auch *Ann. Pharm.* 15, 237) fügt zu einem feinen Gemenge von 8 Th. (3 At.) Braunstein und 7 Th. (1 At.) chloresäurem Kali die Lösung von 10 Th. (3 At.) Kalihydrat in sehr wenig Wasser, dampft zur Trockne ab, wobei schon ein wenig Chamäleon entsteht, glüht die feingepulverte Masse im Platinblech über der Weingeistlampe bis zur völligen Zersetzung des chloresäuren Kali's (höchstens bis zum dunkeln Rothglühen), zerreibt die zusammengesierte Masse, kocht sie mit viel Wasser, subsidirt und decanthirt, dampft rasch ab, decanthirt von dem neugebildeten Hyperoxyd, lässt durch Abkühlen krystallisiren, wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser, löst sie in möglichst wenig kochendem, und kühlt zum Krystallisiren ab. So erhält man $\frac{3}{4}$ Zoll lange Nadeln, ungefähr $\frac{1}{3}$ des angewandten Braunsteins betragend. Will man, um weniger Flüssigkeit beim Decanthiren zu verlieren, filtriren, so dient hierzu ein Trichter, dessen Schnabel Amlanth enthält.

Dunkelpurpurfarbene Nadeln, von anfangs süßem, dann bitterem und herbem Geschmacke, Curcuma nicht röthend, luftbeständig. CHEVILLON u. EDWARDS. — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 53. $u : u' = 103^\circ 1\frac{1}{2}'$; $i : i' = 101^\circ 40\frac{1}{3}'$. MITSCHERLICH.

[663]

MITSCHERLICH. UNVERDORFEN.

Ko	47,2	29,65	30,385	25,63
Mn ² O ⁷	112	70,35	69,580	
KO, Mn ² O ⁷	159,2	100,00	99,965	

Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen unter Verknistern 10,8 Proc. Sauerstoffgas und verwandeln sich in ein schwarzes Pulver, aus welchem Wasser mangansäures Kali zieht, 54 Proc. schwarzes Manganoxyd lassend. — Wasserstoffgas, worin sie erhitzt werden, verdichten sie unter Erglühen anfangs schnell, dann langsam unter Bildung eines grünen Gemenges von Kalihydrat und Manganoxydul. 1 Gramm Krystalle verschluckt hierbei 35,55 Centiliter Wasserstoffgas. Die Krystalle verpuffen beim Reiben, heftiger beim Erhitzen, mit Phosphor; desgleichen mit Schwefel, nur schwächer, und beim Reiben nur theilweise; ein Gemenge mit Kohle entzündet sich nicht durch Reiben, aber durch Erhitzen, wo es wie Zunder verbrennt; auch mit Arsen erfolgt beim Erhitzen Verpuffung und mit Antimon Entflammung. Auch wird das mit dem Salz gemengte Hexenmehl durch Vitriolöl entflammt. — Die Krystalle lösen sich in Vitriolöl ohne Aufbrausen, mit olivengrüner Farbe; in dieser Lösung tritt nur sehr langsam Zersetzung ein; wenig

Wasser färbt sie zeisiggrün, mehr: pomeranzengelb, noch mehr: scharlachroth. Auch die wässrige Phosphorsäure von 1,80 spec. Gewicht löst die Krystalle langsam mit grüner Farbe auf. Die übrigen Mineralsäuren, deren spec. Gewicht auch geringer ist, so wie bis zu 1,60 spec. Gew. verdünnte Schwefelsäure, bilden eine rothe Auflösung, aus welcher sich verschieden schnell (in einigen Stunden bei concentrirter, in Monaten bei verdünnter Salpetersäure) Sauerstoffgas unter Aufbrausen entwickelt, während braune Flocken niederfallen und die Flüssigkeit sich entfärbt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Die wässrige Lösung des Salzes, mit etwas Salpeter- oder Schwefel-Säure gemischt, entwickelt langsam bei 30°, rasch beim Kochen Sauerstoffgas, während Manganhyperoxydhydrat niederfällt. MITSCHERLICH.

Die Krystalle lösen sich in 16 Th. Wasser von 15°. MITSCHERLICH. Die satte Purpurfarbe dieser Lösung geht, durch Violett und Blau, in Grün über bei Zusatz von Kali; jedoch ist viel Kali nöthig, wenn man nicht anhaltend schüttelt, auch ist um so mehr Kali nöthig, in je mehr Wasser das Salz gelöst ist, und je höher die Temperatur. Macht man eine grüne Lösung durch Kochen roth, so bleibt sie auch nach der Abkühlung roth, wird aber beim Schütteln wieder grün; eine grüne Lösung wird beim Abdampfen roth, wegen der Temperaturerhöhung, dann wieder grün, wegen der Verjagung des Wassers, und aus dieser grünen Flüssigkeit können rothe Krystalle anschleifen. CHEVILLOT u. EDWARDS. Ganz reines Kali färbt die rothe Lösung nicht grün, außer bei Zusatz von höchst wenig Weingeist; mehr Weingeist entfärbt die Lösung unter Fällung von Hyperoxyd. Auch [664] kohlenaures Manganoxydul, in Kalilauge suspendirt, färbt die rothe Lösung grün und wird höher oxydirt. FORCHHAMMER. — Löst man die rothen Krystalle in Kalilauge und lässt im Vacuum verdunsten, so schiefen sie wieder roth an; nur ein kleiner Theil wird zersetzt. Aber eine sehr verdünnte Lösung derselben in Kalilauge grünt sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen; die Menge der wässrigen Flüssigkeit muss hinreichend sein zur Absorption des aus der Uebermangansäure bei ihrem Uebergange in Mangansäure frei werdenen Sauerstoffgases, wenn das rothe Salz völlig in das grüne übergehen soll. Die grüne Flüssigkeit wird durch Säuren unter Fällung von Hyperoxydhydrat wieder geröthet. MITSCHERLICH. — Auch wird die rothe Lösung der Krystalle durch wässriges Natron, durch Baryt- und Strontian-Wasser, und, jedoch wegen zu großer Verdünnung nur schwach, durch Kalkwasser gegrünt, wobei sich mangansaure Doppelsalze zu bilden scheinen, sofern z. B. mangansaure Baryt für sich nicht löslich ist, in diesem Falle aber keine Fällung erfolgt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Die rothe wässrige Lösung lässt sich bei Abhaltung desoxydirender Stoffe unverändert aufbewahren; im entgegengesetzten Falle verliert die Uebermangansäure Sauerstoff, und fällt als [Hyper-] Oxydhydrat in braunen Flocken nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit, welche, wenn eine organische Materie die Desoxydation bewirkte, kohlenaures Kali enthält. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Schweflige Säure erzeugt Schwefelsäure und Manganoxydul. CHEVILLOT u. EDWARDS. Hydrothion im Uebermaße entfärbt die Flüssigkeit unter Fällung von blassrothem Hydrothionmanganoxydul und Bildung von Schwefelsäure. Ammoniak entwickelt Stickgas und fällt Hyperoxydhydrat. — Stickoxydgas scheidet Hyperoxydhydrat ab, unter Bildung von salpetersaurem Kali. — Arsenige Säure färbt die Flüssigkeit je nach der

Verdünnung braun oder braungelb, und entfärbt sie nach längerer Zeit unter Bildung eines braunen Niederschlages. Arsenigsäures Kali fällt nach BONNET (*Pogg.* 37, 303) ein braunes Manganoxyd. — Auch Quecksilber entfärbt die Flüssigkeit, indem es sich oxydirt. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Alle organische Materien wirken desoxydirend, besonders schnell Weingeist, langsamer Gummi, Zucker, Papier, wodurch z. B. die Lösung filtrirt wird; daher auch Entfärbung in offenen Gefäßen, wo organischer Staub aus der Luft hineinfällt, und zugleich Kohlensäure an das Kali tritt; auch desoxydirt das mit Weingeist gereinigte, und daher organische Materien haltende Kalihydrat; oder kohlensaures Natron, welches öfters durch Papier geseiht wurde. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Mit Kali übersättigte Wein- und Trauben-Säure entfärbt die Lösung rasch, nach schnell vorübergehender grüner Färbung; mit Kali übersättigte Citronensäure ertheilt der rothen Lösung langsam eine grüne Farbe, die sich lange hält. H. ROSK (*Pogg.* 59, 320).

Das übermangansäure Kali krystallisirt mit dem ihm isomorphen überchlorsauren Kali nach jedem Verhältniss zusammen, letzteres schießt bei Zusatz von wenig übermangansäurem Kali in lebhaft rothen Krystallen an; bei gleichen Theilen sind die Krystalle beinahe schwarz. WÖHLER.

[C. *Schwefelmangan-Schwefelkalium.* — $3\text{MnS} + \text{KS}$. —

1. Man schmelzt 1 Th. wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul mit $\frac{1}{3}$ Kienrufs und 3 Th. kohlensaurem Kali und Schwefel. Zuerst wird eine gelinde Hitze angewendet, bis die Kohlensäure ausgetrieben und Schwefelkalium gebildet ist, darauf wird sie bis zum hellen Rothglühen gesteigert. Beim Erkalten erhält man eine vollkommen geschmolzene Masse, die nach dem Ausziehen des überschüssigen Schwefelkaliums mit kaltem ausgekochten Wasser eine dunkelrothe schuppige Masse gibt, die sich wie Glimmer leicht in dünne durchsichtige dunkelrothe Blätter spalten läßt. — 2. Nimmt man Manganhyperoxyd statt des schwefelsauren Manganoxyduls, so erhält man eine ähnliche Verbindung, aber von weniger schöner Farbe. — Im feuchten Zustande oxydiren sich die Schuppen leicht an der Luft, im trocknen Zustande bleiben sie eine beträchtliche Zeit unverändert. In Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Verpuffen heftig mit Salpeter. Von Säuren unter starker Entwicklung von Hydrothion aufgelöst. Beim Glühen auf Platindraht bedecken sie sich mit einem grünen Pulver von Schwefelmangan-Manganoxydul. In lufthaltigem Wasser zersetzen sie sich in schwefelsaures Kali, Schwefelkalium und unterschwefligsaures Manganoxydul und ein unlösliches Gemenge von Schwefel- und Mangan-Oxyd bleibt zurück. VÖLKER.

	Berechnung.		VÖLKER.
3Mn	84,0	44,46	44,74
K	39,2	21,02	20,48
4S	64,0	34,52	33,09
$3\text{MnS} + \text{KS}$	187,2	100,00	98,31

W.]

D. *Schwefelsaures Manganoxydul-Kali.* — Blassrothe Krystalle, von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. (*Fig.* 84.) MITSCHERLICH.

[665]

Berechnung nach MITSCHERLICH.

KO	47,2	21,73
MnO	36	16,57
2SO ³	80	36,84
6H ₂ O	54	24,86
$\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{MnO}, \text{SO}_3 + 6\text{Aq}$	217,2	100,00

E. Schwefelsaures Manganoxyd-Kali. — *Kali-Manganalaun.* — Man dampft ein Gemisch von überschüssigem schwefelsauren Manganoxyd und von einer gesättigten Lösung des schwefelsauren Kali's bei gelinder Wärme zur Syrupdicke ab, und lässt langsam erkalten. Es schiefsen dunkelvioletten, regelmässige Oktaeder an. Das Salz wird beim Wiederauflösen in Wasser zersetzt, und beim Abdampfen dieser Lösung schiefst blofs schwefelsaures Kali an. MITSCHERLICH.

Berechnung nach MITSCHERLICH.

KO	47,2	9,38
Mn ² O ³	80	15,90
4SO ³	160	31,79
24HO	216	42,93
KO,SO ³ + Mn ² O ³ ,3SO ³ + 24Aq		503,2 100,00

F. Fluor-Mangan-Kalium. — Schwefelsaures Manganoxydul, durch flusssaures Kali gefällt, liefert einen weissen, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren löslichen Niederschlag, GAY-LUSSAC u. THENARD, welcher nach BERZELIUS eine Verbindung des Fluorkaliums mit Fluormangan ist.

M a n g a n u n d N a t r i u m.

A. Mangansaures Natron. — Beim Glühen von Braunstein mit gleichviel Natronhydrat erhält man unter Verschluckung von Sauerstoffgas eine schwärzliche Masse, welche sich mit grüner, bald roth werdender Farbe in Wasser löst. CHEVILLOT u. EDWARDS. — Das Salz ist zu löslich, um es durch Krystallisiren reinigen zu können. MITSCHERLICH. — Vor dem Löthrohr schmilzt kohlsaures Natron mit Manganoxyd auf Platinblech oder Platindraht zu einer dunkelblaugrünen Masse zusammen; 1 Th. Manganoxyd reicht hin, um 1000 Th. kohlsaures Natron noch deutlich grün zu färben. BERZELIUS.

B. Uebermangansaures Natron. — Entsteht in der Auflösung des mangansauren Natrons; liefert beim Abdampfen keine deutliche Krystalle. CHEVILLOT u. EDWARDS. Zerfließlich. MITSCHERLICH.

C. u. D. Braunstein löst sich im schmelzenden *Borax* zu einem dunkel amethystrothen Glase auf, welches in der innern Löthrohrflamme wasserhell wird. — Eben so verhält er sich gegen *Phosphorsalz*, nur dass das hiermit erhaltene Glas minder dunkel gefärbt ist, und sich leichter in der innern [666] Flamme entfärben lässt. Salpeter ertheilt dem entfärbten Glase sogleich wieder seine Farbe. BERZELIUS.

E. Schwefel-Mangannatrium. — 1. 10 Th. geglühtes schwefelsaures Manganoxydul, mit 5 Th. geschmolzenem Glaubersalz in einem Kohlentiegel weissegelüht, liefern 7,8 Th. einer Verbindung, welche 26 Proc. Schwefelnatrium hält, blassbräunlichroth, ohne Metallglanz, dicht; von körnigem Bruche, und bei 60° WEDGW. schmelzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 247).

[2. Auf ähnliche Weise dargestellt, wie die Kaliumverbindung. — Kleine, glänzende, hellrothe, nadelförmige Krystalle, denen des Schwefelmangan-Schwefelkaliums in den meisten Eigenschaften ähnlich, aber leichter oxydirbar. Mit destillirtem Wasser werden sie schnell undurchsichtig und dunkel. Versucht man, sie in diesem Zustande über

Vitriolöl mittelst der Luftpumpe zu trocknen, so absorbiren sie sehr bald Sauerstoff und entwickeln dabei so viel Wärme, dass sie sich oft entzünden und wie ein Pyrophor verbrennen. VÖLKER.

	Berechnung.		VÖLKER.
3Mn	84,0	48,6	49,11
Na	23,2	13,6	13,26
4S	64,0	37,8	37,18
3MnS + NaS	171,2	100,0	99,55 W.]

F. *Schwefelsaures Manganoxydul-Natron*. — Glüht man den Rückstand von der Bereitung des Chlors aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, löst in Wasser und dampft ab, so schießt schwefelsaures Natron an; die hiervon abgessene Mutterlauge, 1 Jahr lang an einem kühlen Orte stehend, liefert Krystalle des Salzes β , und die hiervon abgessene Mutterlauge gibt bei längerem Hinstellen gröfsere Krystalle des Salzes α .

α . *Zweifach-gewässert*. — Durchsichtige, blassgelbe, schiefe, rhombische Säulen, die scharfen Seitenkanten abgestumpft; nicht verwitternd.

			Oder:	GEIGER.		
NaO	31,2	18,88	NaO,SO ³	71,2	43,1	42,00
MnO	36	21,79	MnO,SO ³	76	46,0	44,17
2SO ³	80	48,43	2HO	18	10,9	10,83
2HO	18	10,90				
NaO,SO ³ + MnO,SO ³ + 2Aq	165,2	100,00		165,2	100,0	97,00

β . *Sechsfach-gewässert*. — Durchsichtige, blass rosenrothe, schiefe rhombische Säulen mit oft abgestumpften Ecken und Seitenkanten. [Die Aehnlichkeit der Krystallform lässt vermuthen, dass dieses Salz mit dem schwefelsauren Manganoxydul-Kali isomorph ist, und gleich diesem nicht 5, wie GEIGER will, sondern 6 At. Wasser enthält; dem von GEIGER untersuchten Salze war, wie er selbst bemerkt, Salz α beigemengt.] — Röthet schwach Lackmus, schmeckt anfangs kühlend, bitterlich, dann unangenehm scharf metallisch. Verwittert an warmer Luft mit Ausnahme der eingesprenkten Krystalle des Salzes α . Knistert schwach beim Erhitzen, bläht sich zu einer weissen schwammigen Masse auf, und schmilzt dann in schwacher Rothglühhitze zu einer weifsgrauen, noch völlig in Wasser löslichen Masse. Nach zu starkem Glühen bleibt beim Auflösen etwas Manganoxyd-Oxydul.

			GEIGER.	Wohl richtiger:		
NaO	31,2	16,23	17,0	NaO	31,2	15,51
MnO	36	18,73	19,0	MnO	36	17,89
2SO ³	80	41,62	42,5	2SO ³	80	39,76
5HO	45	23,42	21,0	6HO	54	26,84
NaO,SO ³ + MnO,SO ³ + 5Aq	192,2	100,00	99,5	+ 6Aq	201,2	100,00

[667] Das Salz β löst sich in 1,2 Th. kochendem Wasser; die Lösung setzt beim Erkalten in verschlossenen oder offenen Gefäßen auch beim Schütteln nichts ab; wird aber nach 24 Stunden ein Krystall desselben Salzes hineingebracht, so entsteht nach 3 Stunden ein dickliches Magma, welches beim Auspressen in krystallisirtes Glaubersalz und in Mutterlauge zerfällt, welche das schwefelsaure Manganoxydul gelöst enthält. In feuchter Luft zerfließen die Salze α und β . GEIGER (*Mag. Pharm.* 11, 27).

G. *Fluor-Mangan-Natron*. — Schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

H. *Pyrophosphorsaures Manganoxydul-Natron-Ammoniak*. — Löst man geglühtes phosphorsaures Natron in Wasser, und versetzt die Lösung in der Wärme mit phosphorsaurem Manganoxydul und freiem Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich schnell in ein gelblichweißes Krystallmehl verwandelt, welches mit ausgekochtem Wasser gewaschen wird. Das Pulver ist luftbeständig; entwickelt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, und lässt eine grauweiße, kleisterartig geschmolzene Masse, deren Lösung Lackmus röthet; wird durch concentrirtes Kali unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; scheidet mit concentrirter Salpetersäure gekocht, Manganhyperoxyd aus, und gibt dann beim Abdampfen rothe Säulen, wohl von übermangansaurem Natron [oder von phosphorsaurem Manganoxyd?]; löst sich nicht in Wasser und Weingeist; löst sich leicht in, selbst verdünnten, Säuren. OTTO (*J. pr. Chem.* 2, 418).

			OTTO.
NH ³	17	5,21	4,90
NaO	31,2	9,57	7,90
2MnO	72	22,09	22,37
2bPO ⁵	142,8	43,80	44,37
7HO	63	19,33	20,46
NH ⁴ O, MnO, bPO ⁵ + NaO, MnO, bPO ⁵ + 6Aq		326	100,00
			100,00

Mangan und Lithium.

Uebermangansaures Lithon. — Krystallisirbar. MITSCHERLICH.

Mangan und Baryum.

A. *Mangansaurer Baryt*. — 1. Braunstein, mit gleichviel Baryt heftig geglüht, liefert unter Sauerstoffabsorption eine dunkelgrüne, nicht in Wasser lösliche Masse. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 2. Braunstein, mit kohlsaurem Baryt dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert eine krystallische Masse, in deren Drusenräumen sich kleine 4seitige Säulen zeigen. ABICH (*Pogg.* 23, 338). — 3. Durch Glühen von Braunstein mit salpetersaurem Baryt und Auswaschen der Masse [668] mit kochendem Wasser erhält man ein smaragdgrünes, im trocknen Zustande luftbeständiges Pulver. FORCHHAMMER. — Der aus 1 Braunstein und 2 salpetersaurem Baryt durch Glühen erhaltene mangansaurer Baryt ist hellgrün. FROMHERZ. — 4. Löst man in schmelzendem chloresäuren Kali Barythydrat, fügt dann feines Braunsteinpulver hinzu, und kocht die erkaltete gepulverte Masse mit Wasser aus, so bleibt mangansaurer Baryt als schön grünes Pulver. WÖHLER (*Pogg.* 27, 628). — 5. Wässrige Uebermangansäure, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, lässt bald ein blaugrünes Pulver fallen. FROMHERZ. Fügt man zu wässrigem übermangansauren Baryt Barytwasser, und lässt das Gemisch in einem halb damit gefüllten Glase stehen, so sondern sich an der Oberfläche grüne, unlösliche Krystalle von mangansaurem Baryt ab. MITSCHERLICH.

B. *Uebermangansaurer Baryt*. — Uebermangansaures Kali zersetzt sich nicht mit salzsaurem Baryt. MITSCHERLICH. — Man zersetzt in Wasser

vertheilten mangansauren Baryt durch kohlen-saures Gas, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. FROMHERZ, WÖHLER, MITSCHERLICH. — Fast schwarze, luftbeständige Nadeln, genau von der primitiven und den secundären Formen und den Winkeln des wasserfreien schwefel- oder selen-sauren Natrons. MITSCHERLICH. Die rothe Lösung gibt mit wenig Barytwasser eine violette Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit nicht mehr alkalisch reagirt, und beim Abdampfen, selbst unter 50° , grünen mangansauren Baryt fallen lässt. FROMHERZ. — Wässriges übermangansaures Kali gibt mit Barytwasser ein violettes Gemisch, dann unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit einen blauen Niederschlag, der beim Waschen und Trocknen seine Farbe behält, und bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure, unter Abscheidung von Mangan-Hyperoxyd-Hydrat, wässrige Uebermangansäure liefert. Die blaue Farbe scheint auf ein Gemisch von mangansau- rem und übermangansau-rem Baryt zu deuten. GM.

Mangan und Strontium.

A. *Mangansaurer Strontian*. — 1. Durch starkes Glühen von Braunstein mit gleichviel Strontian. Blassgrüne, nicht in Wasser lösliche Materie. CHEVILLOT u. EDWARDS. — 2. FROMHERZ glüht 1 Th. Braunstein mit 2 salpetersau-rem Strontian.

B. *Uebermangansaurer Strontian*. — Zerfließlich. MITSCHERLICH. — Setzt man zu wässriger Uebermangansäure überschüssiges Strontianwasser, so geht die violette Farbe der Flüssigkeit allmählig in Hellgrün über, ohne Niederschlag; bei weniger Strontianwasser bleibt sie violett und reagirt bald neutral. FROMHERZ.

Mangan und Calcium.

Kalk und salpetersaurer Kalk liefert so wenig, wie die Erden, beim Zusammenglühen mit Braunstein ein mangansau- res Salz. CHEVILLOT u. EDWARDS, FORCHHAMMER, FROMHERZ.

Uebermangansaurer Kalk. — Zerfließlich. MITSCHERLICH.

[669] Mangan und Magnium.

Uebermangansau- re Bittererde. — Zerfließlich. MITSCHERLICH.

Mangan und Aluminium.

Schwefelsaures Alaunerde-Manganoxydul. — Findet sich im gewässerten Zustande in, aus durchsichtigen, seldenglänzenden Fasern bestehenden anlanthähnlichen Massen. Zeigt ähnlichen Geschmack und Löslichkeit, wie gewöhnlicher Alaun, scheint aber nicht in Oktaedern zu krystallisiren. ARJOHN, KANE (Pogg. 44, 471).

			ARJOHN.	KANE.
MnO	36	7,62	7,33	
Al ² O ³	51,4	10,88	10,65	
4SO ³	160	33,87	32,79	
25H ² O	225	47,63	48,15	47,6
MgO,SO ³	.	.	1,08	
	472,4	100,00	100,00	

(MnO,H²O,SO³) + (Al²O³,3SO³) + 24 Aq. — MnO,H²O vertreten KO im Kalialaun, oder NH³,H²O im Ammoniakalaun. KANE.

Mangan und Silicium.

A. *Kieselsaures Manganoxydul.* — a. *Halb.* — α. *Trocken.* Durch Zusammenschmelzen von 2 At. Manganoxydul mit 1 At. Kieselerde erhält man Krystalle, mit denen des Chrysoliths übereinkommend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 24, 355). — Auch gehört hierher das von THOMSON untersuchte Erz von Franklin in New Jersey und BRITHAUPTS *Tephroit*, welcher nach RAMMELSBERG mit Salzsäure eine steife Gallerte bildet.

				RAMMELSBERG.	
				THOMSON.	<i>Tephroit.</i>
2MnO	72	69,9		66,60	68,88
SiO ²	31	30,1		29,64	28,66
Fe ² O ³	.	.	.	0,92	FeO 2,92
HO	.	.	.	2,70	CaO, MgO Spur
2MnO.SiO ²	103	100,0		99,86	100,46

β. *Gewässert.* — *Schwarzer Mangankiesel.* — Amorph, weich, eisen-schwarz. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, sich hellgrau färbend; wird bei stärkerem Glühen unter Anschwellen noch heller; schmilzt in der äußeren Löthrohrflamme zu schwarzem, in der Innern zu grünem Glase. BERZELIUS. Löst sich leicht in Säuren unter Abscheidung von Kieselerde.

			KLAPROTH. Klapperud.
2MnO	72	59,50	55,8
SiO ²	31	25,62	25,0
2HO	18	14,88	13,0
2MnO, SiO ² +2Aq	121	100,00	93,8

b. *Einfach.* — *Kieselmangan, rother Mangankiesel, Rothbraunstein-erz.* — Zeigt 2 Blätterdurchgänge, welche sich unter 92° 55' und 87° 5' schneiden; vielleicht mit dem Augit isomorph, von 3,5 bis 3,6 spec. Gew., härter als Apatit, durchscheinend, rosenroth. — Liefert vor dem Löthrohr in der innern Flamme ein trübes, rosenrothes Glas, in der äußern eine schwarze metallglänzende Kugel. BERZELIUS.

[670]		BERZELIUS.		DUMAS.	
CaO	At.	a	At.	b	
CaO	.	3,12	1	28	14,51
MgO	.	0,22	.	.	FeO 0,51
MnO	1 36	53,73	2	72	37,30
SiO ²	1 31	46,27	3	93	48,19
MnO, SiO ²	1 67	100,00	1	193	100,00
					100,34

Im Kieselmangan a von Longbanshyttan ist eine geringe Menge Manganoxydul durch Kalk vertreten, im Bustamit b aus Mexico $\frac{1}{3}$. Hierher scheint auch das Bisilicate of manganese von THOMSON zu gehören, in welchem ein Theil des Manganoxyduls durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Schmelzt man im Kohlentiegel bei starkem Essenfeuer 1 At. SiO² mit 2 At. MnO zusammen, so wird ein großer Theil des Mangans reducirt, und man erhält nach $\frac{3}{4}$ stündigem Schmelzen ein hyacinthrothes Glas, 62,1 Th. Manganoxydul auf 37,9 Th. Kieselerde haltend (ungefähr 3MnO, 2SiO²); bei noch stärkerer Hitze wird noch mehr Mangan reducirt, und es bleibt eine erbsengelbe Schlacke, welche 48,5 Th. Manganoxydul und 51,5 Th. Kieselerde hält (ungefähr 4MnO, 5SiO²). — Auch das Gemisch von MnO mit SiO² gibt im Kohlentiegel etwas reducirtes Mangan, unter Bildung einer erbsengelben Schlacke; aber bei dem Verhältniſse von 2MnO auf 3SiO² wird kein Mangan mehr reducirt, und man erhält eine schwammige erbsengelbe Masse. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 183).

c. *Vierfach.* — Wässriges 4fach kieselsaures Natron gibt mit schwefelsaurem Manganoxydul einen weißen Niederschlag. WALCKER.

B. Kieselsaures Manganoxyd. — a. Drittel. — Heteroklin. — Schiefe rhombische Säulen; von 4,652 spec. Gew., zwischen eisenschwarz und stahlgrau, von braunschwarzem Pulver.

	At.				EWREINOFF. St. Marcel.	
KO	.	.	.	.	.	0,44
CaO	.	.	.	.	.	0,60
Mn ² O ³	3	.	240	.	88,56	85,88
Fe ² O ³	.	.	.	.	.	3,05
SiO ²	1	.	31	.	11,44	10,02
	1	271	100,00	99,99		

b. Halb. — Hierher gehört das von BERZELIUS analysirte Braunstein-erz von St. Marcel und der *kieselhaltige Braunstein von Tinzen*. Letzterer ist dicht, von körnigem, etwas blättrigen Bruche, hart, schwarz, schwach metallglänzend, und von dunkelbraunem Pulver. Er verliert bei schwächerem Erhitzen Wasser, bei stärkerem etwas Sauerstoffgas. Er löst sich in erwärmter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Kieselgallerte. Schweflige Säure wirkt bloß in der Hitze ein, und nicht leicht vollständig; wässrige Kielesäure zersetzt das feine Pulver beim 1stündigen Kochen völlig.

	BERZELIUS. St. Marcel.				BER- SCHWEIZER. THIER. Tinzen.			
	At.		At.		At.		At.	
CaO	18	1440	76,60	75,80	19	1620	79,65	1,70
Mn ² O ³	1	78,4	4,17	4,14	1	78,2	4,10	76,35
Fe ² O ³	1	51,4	2,74	2,80	.	.	.	3,70
Al ² O ³	10	310	16,49	15,17	10	310	16,25	1,0
SiO ²	.	.	.	.	.	.	.	Spur
HO	.	.	.	.	.	.	.	15,50
	1	1879,8	100,00	97,91	1	1908,2	100,00	2,75
								2,8*

* Die 2,8 Proc. bei BERTHIERS Analyse sind Quarz.

[671] **C. Flusssaures Kieselerde-Manganoxydul. — MnF, SiF² + 7 Aq. —** Krystallisirt bei starker Concentration der Lösung in langen, regelmäfsig 6seitigen Säulen; beim langsamen Abdampfen in kürzeren Säulen und in Rhomboedern; sehr blassroth. Entwickelt bei der Destillation zuerst 7 At. Wasser, dann Fluorsiliciumgas, und lässt Fluormangan, welches noch die Form der Krystalle besitzt. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. Mit Glasflüssen liefert das Manganoxydul ungefärbte oder blassrothe, das Oxyd violettrothe Gläser.

E. Kieselsaures Süßerde-Manganoxydul. — Findet sich, Schwefelmangan haltend, als *Helwin*. — Tetraeder. Fig. 13 u. 14. Spec. Gew. 3,1. Härter als Apatit. Durchscheinend, gelb, ins Grüne oder Braune. — Schmilzt in der innern Löthrohrflamme unter Aufkochen zu einer trüben gelben Perle; schmilzt schwieriger in der äußern Flamme, unter dunkler Färbung. Löst sich in Borax langsam zu einem klaren Glase; dieses ist, so lange nicht Alles gelöst ist, gelblich, durch Schwefelnatrium, wird aber nach völliger Lösung in der innern Flamme farblos, in der äußern amethystroth. Löst sich leichter in Phosphorsalz, unter Abscheidung eines Kiesel skeletts, zu einem farblosen, beim Erkalten opalisirenden Glase. Schmilzt mit kohlensaurem Natron nach vorangegangnem Aufschwellen zu einer schwarzen Kugel, die in der innern Flamme braun wird; bildet damit auf Platin bei fortgesetztem Blasen Chamäleon. BERZELIUS. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung von Kieselgallerte.

	At.			C. GMELIN.
GO	3	38,1	13,46	12,03
MnO	3	108	38,15	31,82
FeO				5,56
SiO ²	3	93	32,85	33,25
MnS	1	44	15,54	14,00
HO				1,16
	1	253,1	100,00	97,52

Der Süßerde ist etwas Alaunerde beigemischt. — $3(\text{GO}, \text{MnO}, \text{SiO}^2) + \text{MnS}$.

F. *Kieselsaures Alaunerde-Manganoxydul.* — *Gewässert.* — *Karpholith.* — Faserig, von 2,93 spec. Gew., härter als Flussspath, undurchsichtig, strohgelb. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser, dann Flusssäure; schwillt vor dem Löthrohr an, und schmilzt schwierig zu einem trüben, bräunlichen Glase, welches sich in der äußern Flamme dunkler färbt. BERZELIUS. Wird von Salzsäure kaum angegriffen.

	At.			STROMKYER.	STEINMANN.
CaO				0,27	
MnO	1	36	21,51	19,16	17,09
Fe ² O ³				2,29	FeO 5,64
Al ² O ³	1	51,4	30,70	28,67	26,48
SiO ²	2	62	37,04	36,16	37,53
HO	2	18	10,75	10,78	11,36
F—O				1,47	
	1	167,4	100,00	95,80	98,10

[672]

Mangan und Titan.

Titansäures Manganoxydul. — *Greenovit.* — X-System 1-u. 1-gliedrig. Fig. 121 nebst Abstumpfungen von 3 Ecken, so wie der Kanten zwischen y und u, und zwischen y und v; y : u = 87° 10'; y : v = 85° 50'; u : v = 110° 35'. Spec. Gew. 3,84; härter als Flussspath; dunkelrosenroth. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, löst sich nicht in Salzsäure, wird aber durch schmelzendes 2fach schwefelsaures Kali aufgeschlossen. Hält 24,8 Proc. Manganoxydul, 74,5 Titansäure und eine Spur Kalk. DUFRENOY. — Ist mit dem braunen Titanit isomorph; zeigt 2 Blätterdurchgänge, die sich unter 126° 56' schneiden; spec. Gew. 3,527. BREITHAUP. Hält wesentlich Kieselerde, PLATTNER, und ist daher Titanit, in welchem der Kalk durch Manganoxydul vertreten ist. BREITHAUP.

Mangan und Tantal.

Tantal-Mangan. — Durch Glühen der beiden Oxyde im Kohlentiegel darstellbar. Salzsäure zieht das Mangan aus, und lässt das Tantal als schwarzes Pulver unlöslich. BERZELIUS.

Mangan und Scheel.

A. *Scheelsäures Manganoxydul.* — a. *Einfach.* — Einfach scheelsaures Natron fällt aus einem neutralen Manganoxydulsalze ein grauweißes Pulver, welches beim Glühen unter hellgelber Färbung Wasser verliert, dann bei starker Hitze unter Verlust des übrigen schmilzt. Das wasserhaltende Pulver tritt an Kali alle Scheelsäure ab; es löst sich in warmer Phosphor- oder Klee-Säure, wenig in kochender Essigsäure, nicht in kalter Salzsäure. ANTHON.

	Geglüht.	ANTHON.		Ungeglüht.	ANTHON.
MnO	36	23,08	MnO	36	20,69
WO ³	120	76,92	WO ³	120	68,96
			2HO	18	10,35
MnO, WO ³	156	100,00	+ 2 Aq	174	100,00
					100

b. *Zweifach*. — Zweifach scheelsaure Alkalien schlagen aus Manganoxydulsalzen ein weißes Pulver nieder, welches beim Glühen unter Wasserverlust gelb wird, in wässriger Phosphor-, Klee- und Salpeter-Säure löslich; letztere Lösung trübt sich beim Kochen unter Absatz gelber Scheelsäure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 339).

	Geglüht.		ANTHON.		Ungeglüht.		ANTHON.
MnO	36	13,04	13,19	MnO	36	11,88	12
2WO ³	240	86,96	86,81	2WO ³	240	79,21	79
				3HO	27	8,91	9
MnO,2WO ³	276	100,00	100,00	+ 2 Aq	303	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelmangan*. — MnS,WS^3 . — Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. BERZELIUS.

A. *Molybdänsaures Manganoxydul*. — Molybdänsaures Kali verursacht in der Auflösung des salzsauren Manganoxyduls einen bräunlichweißen Niederschlag, der in 40 bis 50 Th. Wasser löslich ist. RICHTER.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Mangan*. — a. *Mit Ueberschuss des Schwefelmangans*. — Man fällt die Auflösung von b, oder ein Gemisch aus einem Manganoxydulsalze und dem in Wasser gelösten Dreifach-Schwefelmolybdän-Kalium durch Ammoniak. Dunkelrothes Pulver, das beim Trocknen mehr braun wird. Durch überschüssiges Ammoniak noch weiter zersetzbar, und sich dann durch Oxydation schwärzend.

b. *Zu gleichen Atomen*. — Man digerirt Dreifach-Schwefelmolybdän mit überschüssigem gewässerten Schwefelmangan und mit Wasser. Die braungelbe Lösung trocknet zu einem durchsichtigen, nichtkrystallischen Firniß ein. Dasselbe Salz bildet sich beim Versetzen eines Manganoxydulsalzes mit dem in Wasser gelösten Dreifach-Schwefelmolybdän-Kalium, und es erfolgt daher keine Fällung.

c. *Mit Ueberschuss des Schwefelmolybdäns*. — Bildet sich bei Digestion des Schwefelmangans mit überschüssigem Dreifach-Schwefelmolybdän als eine unauflösliche Verbindung. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Mangan*. — Durch Fällen eines Manganoxydulsalzes mittelst des in Wasser gelösten Vierfach-Schwefelmolybdän-Kaliums. Rothcs Pulver. BERZELIUS.

A. *Vanadigsäures Manganoxydul*. — Durch doppelte Affinität. Braun. Unter Wasser der Luft dargeboten, färbt es sich gelb und verschwindet allmählig, während schwarze Krystalle von vanadsaurem Manganoxydul anschlefsen. BERZELIUS.

B. *Vanadsaures Manganoxydul*. — a. *Einfach*. — Man fällt das gelbe wässrige Gemisch von vanadsaurem Ammoniak und überschüssigem salzsauren Manganoxydul durch Weingeist, wäscht den rostgelben Niederschlag mit Weingeist, löst ihn in Wasser, und über-

lässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. Kleine braunschwarze Krystalle, ein rothes Pulver liefernd, in kaltem Wasser wenig mit gelber Farbe löslich, daraus durch Weingeist fällbar.

b. *Zweifach*. — Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen rothen Körnern; löst sich in Wasser mit gelber Farbe, und wird daraus durch Weingeist als gelbes Pulver gefällt. Löst sich schwierig, mit gelber Farbe, in kaltem Wasser. **BERZELIUS**.

[674]

Mangan und Chrom.

A. *Chrom-Mangan*. — 1 Th. Chromoxyd, mit 1 Th. Manganoxydul im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, liefert eine luftbeständige Legirung, weder in Salz-, noch in Salpeter-Säure, und nur bei längerem Kochen in Salpeter-Salzsäure löslich. **BACHMANN**.

B. *Chromsaures Manganoxydul*. — a. *Halb*. — Manganoxydulsalze werden durch einfach-chromsaures Kali gelbbraun gefärbt, und geben nach einiger Zeit einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich theils an die Wandungen des Gefäßes, theils als Haut über die Flüssigkeit setzt, und bei größerer Verdünnung krystallisch erscheint. Unter dem Mikroskop bemerkt man zuerst die Bildung rothbrauner Körner, welche wachsen; hierauf die Bildung feiner Nadeln, welche bei auffallendem Lichte dunkelschokoladebraun, bei durchfallendem satt braunroth erscheinen. Der Niederschlag tritt an kochendes Kali die Chromsäure ab; er löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, die durch Weingeist grün wird; er löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure mit pomeranzengelber Farbe. **WARINGTON** (*Phil. Mag. J. 21, 380*). Etwas in Wasser löslich. **GROUVELLE** vergl. **REINSCH** (*Pogg. 55, 97*).

	Bei 100° getrocknet.		WARINGTON.	REINSCH.
2MnO	72	50,71	51,07	50,9
CrO ³	52	36,62	36,71	37,3
2HO	18	12,67	12,20	11,8
2MnO, CrO ³ + 2Aq	142	100,00	99,98	100,0
[Hat nach FAIRRIE folgende Zusammensetzung:				
	Berechnung.		FAIRRIE.	
3Mn ² O ³	240	45,71	45,12	
Cr ² O ³	78	14,85	28,40	
3CrO ³	153	29,14	15,66	
6HO	54	10,30	10,82	
	525	100,00	100,00	

(*Quart. J. of Chem. Soc. 4, 300*). L.]

b. *Einfach*? — Wässrige Chromsäure löst das Mangan langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, das Oxydul und kohlen saure Oxydul schneller. — Nichtkrystallisirbare, kastanienbraune Flüssigkeit, sauer reagirend, von scharfem metallischen Geschmacke. Lässt beim öfteren Abdampfen fast alles Mangan, stärker oxydirt, niederfallen. **JOHN**. Weder einfach- noch zweifach-chromsaures Kali fällt die Manganoxydulsalze sogleich; doch bewirkt vorzüglich ersteres nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag. **THOMSON**.

Fernere Verbindungen des Mangans.

Mit Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Gold zu weissen, spröden und strengflüssigen Gemischen.

A R S E N.

- SCHERLE. *Opusc.* 2, 28; auch *Crell N. Entd.* 3, 125.
 BERGMAN. *Opusc.* 2, 272.
 BUCHOLZ. Arsensäure. *Scher. J.* 9, 397. — Arsenige Säure. *Schw.* 15, 337.
 LAUGIER. *Ann. Chim.* 85, 26.
 FISCHER. *Schw.* 6, 236; 12, 155; 39, 364. — *Kastn. Arch.* 11, 224.
 THOMSON. Oxydationsstufen des Arsens. *Ann. Phil.* 4, 171; auch *Schw.* 17, 422. — Arsensaure Salze. *Ann. Phil.* 15, 81; auch *Schw.* 29, 430.
 BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* 5, 179; 11, 225.
 GEHLEN. Verhalten des Arsens zum Kali. *Schw.* 15, 501.
 GAY-LUSSAC. Verhalten des Arsens zum Kali. *Ann. Chim. Phys.* 3, 136.
 PFAFF. Arsensäure. *Schw.* 45, 95.
 BUCHNER. Arsensäure. *Schw.* 45, 419.
 GUIBOUT. *J. de Chim. med.* 2, 55.
 STROMAYER de hydrogeno arseniato. *Comment. Soc. Gott.* 16, 141.
 PROUST. Arsenwasserstoffgas. *Scher. J.* 8, 285. — Schwefelarsen. *Scher. J.* 9, 287; auch *Gilb.* 25, 178.
 THENARD. Schwefelarsen. *Ann. Chim.* 59, 284; auch *N. Gehl.* 2, 685.
 BERZELIUS. Schwefelarsen und dessen Verbindungen mit andern Schwefelmetallen. *Schw.* 34, 46. Ferner: *Pogg.* 7, 1 u. 137.
 DUMAS. Arsenwasserstoffgas und Chlorarsen. *Ann. Chim. Phys.* 33, 355; auch *Pogg.* 9, 308.
 SOUBIRAN. Wasserstoffarsen und Arsenwasserstoffgas. *J. Pharm.* 16, 335; auch *Pogg.* 19, 191. *Ausz. Schw.* 59, 222.
 GRAHAM. Arsensaure Salze. *Phil. Transact.* 1833, 2, 253; auch *Pogg.* 32, 33.
 [BOUQUET u. CLOEZ. Neue Schwefel, Arsen und Sauerstoff haltende Säure. *N. Ann. Chim. Phys.* 13, 44; *J. Pharm.* 7, 23. *Ausz. Ann. Pharm.* 56, 205.
 WALCHNER. Vorkommen von Arsen und Kupfer. *Ann. Pharm.* 61, 205.
 BUSST. Zustände der arsenigen Säure. *Compt. rend.* 24, 774; *Phil. Mag. J.* 31, 151; *Repert. Pharm.* (2) 48, 301; *Ann. Pharm.* 64, 286; *J. pr. Chem.* 41, 340; *J. Pharm. Chim.* 12, 321.
 WILL. Vorkommen der arsenigen Säure und anderer Metalloxyde in Mineralwassern. *Ann. Pharm.* 61, 192.
 PASTEUR. Chlorarsen. *J. Pharm. Chim.* 13, 395; *Ausz. Ann. Pharm.* 68, 307. Arsenigsaure Salze. *J. Pharm. Chim.* 13, 397; *Ausz. Ann. Pharm.* 68, 308.
 FILHOL. Arsenigsaure Salze. *J. Pharm. Chim.* 14, 331 u. 401. *Ausz. Ann. Pharm.* 68, 308.
 STEIN. Arsenigsaure Salze. *Ann. Pharm.* 218.
 KOTSCHUBRY. Arsensaure Salze. *J. pr. Chem.* 49, 182. W.]

Arsenik, Scherbenkobold, Nüpfchenkobold, Fliegengift, Arsenic, Cobaltum der Materialisten.

Geschichte. Schon seit längeren Zeiten bekannt, besonders als Schwefelarsen und als arsenige Säure. BRANDT stellte 1733 die ersten genauen Versuche über seine chemische Natur an. SCHERLE entdeckte 1775 die Arsensäure und das Arsenwasserstoffgas; H. DAVY entdeckte das Wasserstoffarsen; BERZELIUS untersuchte vorzüglich die stöchiometrischen Verhältnisse des Arsens und seine mannigfachen Schwefelverbindungen.

Vorkommen. Gediegen; als arsenige Säure; als arsensaurer Kalk, Bittererde, Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd-Oxydul, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd; als Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen; als Schwefelarsen, mit andern Schwefelmetallen verbunden, wie im Fahlerz, Tennantit, lichten Rothgildtgerz und Silberkupferglanz; in Verbindung mit einem andern

Metalle im Arsenmangan, Arseneisen, Arsenkobalt und Arsennickel; in Verbindung mit einem andern Metall und mit Schwefelmetall zugleich im Arsenikkies, Kobaltglanz, Nickelglanz und in manchem Nickelantimonglanz. — Kleine Mengen des Arsens und seiner Verbindungen finden sich auch in andern [676] Erzen und daraus dargestellten Producten, wie in Schwefel, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphor, in Schwefelantimon und hieraus verfertigten Präparaten, in Zink, Zinn und manchem Eisenoxyd. — Auch im Olivin, welcher das Meteoreisen aus Sibirien (von Pallas) und das von Atakama begleitet (nicht im terrestrischen Olivin), finden sich Spuren Arsen. RUMLER (*Pogg.* 49, 591). — [WALCHNER zeigte, dass arsenige Säure (und Kupfer) eben so weit verbreitet sind als Eisen, indem geringe Mengen davon in allen Eisenerzen vorkommen, sowohl aus den älteren als aus den jüngeren Formationen; ferner in allen Eisenwassern und ihrem Sinter und in vielen eisenhaltigen Thonarten, Mergeln und Schieferu. Er hat ferner die Gegenwart geringer Mengen Arsen und Kupfer in verschiedenen Meteoreisenmassen nachgewiesen: in dem oben erwähnten sibirischen (RUMLER hatte das Arsenik nur in dem begleitenden Olivin gefunden), dem mexikanischen von Yuanhuilitlan bei Oaxaca; in einem aus Tennessee, in dem großen Stück der Naturaliensammlung des Yale College in Connecticut. Hiernach scheint auf den anderen Weltkörpern ebenso wie auf der Erde das Eisen von Arsen und Kupfer begleitet zu werden. (*Ann. Pharm.* 61, 209). Die Gegenwart von Arsen in Mineralwassern ist auch von WILL. nachgewiesen worden. (*Ann. Pharm.* 61, 209). W.] — [Vergl. ferner: *Jahresbericht* für 1847 und 48, 1013. Nach LASSAIGNE (*J. Chim. med.* (3) 5, 489) und FRÆSENIUS (*die Mineralwasser des Herzogthums Nassau*, I u. II.) ist es darin als arsensaures Eisenoxyd enthalten. — STEIN fand Arsen in der Asche von Stein- und Holz-Kohlen — in der letzteren konnte im Giefsener Laboratorium kein Arsen nachgewiesen werden (*Jahresbericht* 1850, 314) — von Roggenstroh (nicht von den Körnern), den Blättern von *Brassica oleracea*, von der Wurzel von *Brassica rapa* und von Kartoffelknollen (*J. pr. Chem.* 51, 302); DAUBRÉE in verschiedenen Steinkohlen, im Basalt vom Kaiserstuhl und im Meerwasser (*Compt. rend.* 32, 827). L.] — Die Angabe von ORFILA u. COUVERBE (*J. Chim. med.* 15, 462 u. 632), nach welcher die Knochen und das Muskelfleisch des gesunden Menschen, und die Knochen des gesunden Pferdes, Ochsen und Hammels Arsen enthalten sollten, von DANGER u. FLANDIN und CHEVALIER (*J. Chim. med.* 17, 84), BARBOT, FAURÉ u. MAGOUTY (*J. Chim. med.* 17, 654), PFAFF (*Repert.* 74, 106), STEINBERG (*J. pr. Chem.* 25, 384) und JAQURLAIN (*Compt. rend.* 16, 30) bekämpft, wurde später von ORFILA (*Ann. Chym. Phys.* 77, 159) als unbegründet zurückgenommen.

Darstellung im Großen. Durch Erhitzen des Arsenikkieses in irdenen Röhren bis zur Sublimation des Arsens. — Hierbei zerfällt der Arsenikkies $= \text{Fe}^2\text{As}_2\text{S}_2$ in 2FeS , die zurückbleiben, und in sich sublimirendes As. Die Röhren, von welchen mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen horizontal liegen, sind 3 Fufs lang, 1 Fufs weit; man schiebt ein 8 Zoll langes, durch Aufrollen eines Eisenblechs verfertigtes Rohr zur Hälfte in den aus dem Ofen hervorragenden Theil einer solchen Röhre, und kittet eine irdene Vorlage darüber. Das Arsen sublimirt sich in der Blechröhre als eine zusammenhängende, im Innern krystallische Masse, die man nach dem Erkalten durch Aufbiegen der Blechröhre ablöst.

Reinigung. Durch nochmalige Sublimation. — Das käufliche Arsen hält theils Arsensuboxyd und Schwefelarsen, welche flüchtiger als Arsen sind; theils fixe Theile, wie Bergart, Arsenikkies u. s. w. beigemengt. Bei der Sublimation verflüchtigen sich Suboxyd und Schwefelarsen zuerst und setzen sich im kälteren Theil des Apparats an, oder entweichen als Dampf, während sich das Arsen dem Feuer näher sublimirt. Ein Zusatz von Kohlenpulver ist dienlich. Der Apparat besteht entweder aus 2 übereinandergesetzten und mit Thon zusammenge kitteten Tiegeln, deren unterer das käufliche Arsen hält, und mit der untern Hälfte, auf welche das Feuer wirkt, in das Loch eines Eisenblechs eingesenkt ist; oder aus einem Glaskolben, zur Hälfte mit Arsen gefüllt, über dessen Hals eine Glasröhre, oben mit einem Kohlenstüpsel lose verschlossen, mit Lehm, den man nachher trocknet, gekittet ist. Der Glaskolben befindet sich zu $\frac{2}{3}$ in einem mit Sand gefüllten Tiegel, der mit glühenden Kohlen umgeben wird. Das

Arsen setzt sich an den obern Theil des Glaskolbens, ist aber, wegen nicht völlig abgeschlossener Luft, zum Theil mit Oktaedern von arseniger Säure besetzt. vgl. BERTH (Ann. Pharm. 33, 355). — Um das Arsen ganz frei von Suboxyd und arseniger Säure zu erhalten, sublimirt man es in einer weiten Glasröhre in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas. Man darf nur kleine Mengen von Arsen anwenden, sonst verstopft sich die Röhre bald durch das sublimirte Arsen. — Auch kann man im Kleinen metallisches Arsen erhalten durch Glühen eines Gemenges von arseniger Säure und schwarzem Fluss (II, 18) in einem ähnlichen Sublimirapparat, oder durch Glühen von arsenigsaurem Kalk in einer Röhre, durch welche Wasserstoffgas geleitet wird.

Eigenschaften. X-System 3- u. 3-gliedrig. Spitzes Rhomboeder. Fig. 151; $r^3 : r^5 = 85^\circ 26'$; spaltbar nach r und p. Außerdem kommt ein noch spitzeres Rhomboeder vor, ferner ein stumpfes, Fig. 141, wobei $r^3 : r^5 = 114^\circ 26'$, und ein noch stumpferes. BRITHAUP (Pogg. 7, 527; Schw. 52, 168). Nach früheren Angaben und auch nach der von ELSNER (J. pr. Chem. 22, 344) kommt das Arsen in Oktaedern vor; vielleicht jedoch sah man hierfür das entschaltete spitze Rhomboeder (Fig. 153) an. — Spec. Gew. 5,6281 KARSTEN, 5,672 [677] HERAPATH, 5,76 LAVOISIER, 5,959 GUIBOUT (8,31 BERGMAN). Nicht sehr hart; sehr spröde. — Zinnweiß ins Stahlgrau; stark glänzend. — Verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. — Es verdampft in einer Glasröhre noch nicht bei 294° ; auch nicht in eben schmelzendem Zink, sondern erst bei einer in der Dunkelheit sichtbaren Glühhitze. MITCHELL. Sucht man es durch Erhitzen in verschlossenen Gläsern zu schmelzen, so werden diese zersprengt, ohne dass Schmelzung erfolgt. FISCHER. — Scharf giftig.

[Nach BERZELIUS (Ann. Pharm. 49, 247) hat das Arsen zwei allotropische Zustände. Die eine Modification As α wird erzeugt, wenn sich Arsendampf, gemengt mit einem andern erhitzten Gase, an einer nicht sehr stark erhitzten Stelle des Sublimationsapparates verdichtet. Es ist alsdann grau, krystallisch, und oxydirt sich an der Luft, namentlich bei 40° , zu schwarzem pulverigen Suboxyd. Die andere Modification, As β entsteht bei starkem Erhitzen von Arsen, oder wenn es sich an einer Stelle verdichtet, wo die Temperatur derjenigen nahe ist, bei welcher sich das Arsen verflüchtigt, so dass das Metall sich in einer aus seinem eigenen Gase bestehenden Atmosphäre absetzt. Sie ist beinahe weiß, stark metallglänzend, dichter als die vorhergehende und bleibt an der Luft unverändert, selbst als feines Pulver, oder beim Erhitzen auf 70° oder 80° oder vielleicht selbst auf 100° . Diese beiden Modificationen scheinen sich bei der arsenigen Säure zu wiederholen, die ebenfalls zwei durch ihre Structur verschiedene Zustände zeigt, den krystallischen und den glasigen. Der erstere, welcher entsteht, wenn die arsenige Säure sich auf einer kalten Oberfläche verdichtet, oder wenn sie aus heißer wässriger Lösung krystallisirt, scheint As α zum Radical zu haben, während der letztere, welcher beim Sublimiren auf eine heiße Fläche entsteht, wahrscheinlich zu As β gehört. [Können nicht die sogenannten allotropischen Modificationen einer Verschiedenheit in der mechanischen Structur zugeschrieben werden? Die Umstände, unter welchen As β sich bildet, lassen eine langsamere Abkühlung zu und gestatten mithin den einzelnen Theilchen, sich regelmäßiger und dichter auf einander zu lagern: daher die größere Dichtigkeit und der größere Widerstand gegen oxydirende Einflüsse. Viele andere Fälle der Allotropie können auf ähnliche Weise erklärt werden.] W.]

Verbindungen des Arsens.

Arsen und Sauerstoff.

A. Arsensuboxyd.

Das meiste metallische Arsen, bei gewöhnlicher Temperatur der feuchten Luft ausgesetzt, überzieht sich allmählig mit einer schwarzen Rinde, und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver. — Manches Arsen, wie es scheint, das dichtere, behält an der Luft Glanz und Festigkeit, und nimmt

nicht an Gewicht zu. **BERZELIUS**, **BUCHNER** (*Repert.* 21, 28), **THOMSON** (*Ann. Phil.* 18, 130). — In trockner Luft verändert sich das Arsen nicht, und nachdem es derselben längere Zeit ausgesetzt gewesen war, hält es sich auch länger an feuchter, wohl weil es sich mit fremdartigen Stoffen (organischem Hauch) bedeckte. Aber frisch der feuchten Luft dargeboten, läuft es bald mit Bronzefarbe an, und bedeckt sich in einigen Tagen mit Suboxyd; rascher bei 30 bis 40°; doch zerfallen ganze Stücke nie, sondern überziehen sich blofs mit einer Schicht Suboxyd. Schlägt sich auf das gepulverte Arsen Wasser nieder, so entsteht zugleich arsenige Säure. v. **BONSDORFF**.

Eigenschaften. Braunschwarz, flüchtiger als Arsen, minder flüchtig als arsenige Säure; riecht in Dampfgestalt knoblauchartig, dem Phosphor ähnlich. Erhitzt man Arsen in einer lufthaltigen Röhre in so eben nach dem Schmelzen erstarrtem Zink, so sublimirt sich ein weisser Ring von arseniger Säure, darunter ein brauner von Suboxyd; bringt man hierauf die Röhre in kochendes Quecksilber, so verflüchtigt sich der weisse Ring; der braune bleibt zurück, bis er sich zu arseniger Säure oxydirt und so verflüchtigt. **MITCHELL**.

Ungefähre Berechnung.

As	75	90,36
O	8	9,64
AsO	83	100,00

Die Berechnung gründet sich darauf, dass 100 Th. gepulvertes Arsen an der Luft nach **BERZELIUS** höchstens 8, nach **BONSDORFF** 11 Th. Sauerstoff aufnehmen.

PROUST betrachtet das Suboxyd als bloßes Gemenge von Metall und arseniger Säure; aber dann müsste die Oxydation des Arsens bis zur vollständigen Umwandlung in arsenige Säure fortgehen.

Zersetzungen. Bei abgehaltener Luft gelinde erhitzt, zerfällt es in verdampfende arsenige Säure und zurückbleibendes Metall. **BERZELIUS**, **MITCHELL**. Tritt an heisse Salzsäure arsenige Säure ab, während Metall bleibt. **BERZELIUS**. — In Wasser und kalten Säuren nicht löslich.

B. Arsenige Säure. AsO^3 .

[678] *Arsenoxyd, weisser Arsenik, Arsenikblumen, Rattengift, Hüttenrauch, Giftmehl, Acide arsenieux, Oxyde d'arsenic.*

Bildung. 1. Arsen, an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt unter Bildung eines röthlichen, knoblauchartig riechenden Rauchs zu arseniger Säure; bei stärkerer Erhitzung mit blassblauer Flamme. — Ein Stück Arsen, in einer Zange einen Augenblick ans Licht gehalten, verbrennt einige Zeit mit blassblauer Flamme; wenn diese aufhört, so fährt es fort, unter Bildung eines bräunlichen Rauchs, abzunehmen, bis es fast völlig verbrannt ist. Auch durch Sublimation in Wasserstoffgas gereinigtes Arsen fährt nach dem Anzünden fort, langsam zu verbrennen. — Zuerst scheint neben der arsenigen Säure Suboxyd zu entstehen, welches den röthlich- oder bräunlich-weißen, nach Knoblauch riechenden Rauch bildet, dann völlig zu arseniger Säure verbrennt; denn der Dampf der reinen arsenigen Säure zeigt keinen Knoblauchgeruch und das metallische Arsen verflüchtigt sich nicht bei der niedrigen Temperatur, bei welcher die Verbrennung noch vor sich geht. Wirft man daher im Brennen begriffenes Arsen in eine Glasröhre, so sublimirt sich kein Arsen. **MITCHELL**. (*Sill. amer. J.* 19, 122). — 2. Mit Wasser bedeckt, verwandelt sich das Arsen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in arsenige Säure. — Das Wasser absorbiert den Sauerstoff der Luft, trägt ihn auf das Arsen über, und löst die gebildete arsenige Säure auf. — Bläst man Luft durch Wasser, in welchem Arsenpulver vertheilt ist, so gibt es schon nach 10 bis 15 Minuten mit Hydrobion eine starke gelbe Färbung. **ORFILA** (*J. Chim. med.* 6, 6). — Ist das Arsenpulver bloß mit Wasser befeuchtet, so oxydirt es sich noch rascher. Hieraus ist wohl die Beobachtung von **BOULLAY** (*J. Pharm.* 13, 433) und von **SCHWABE** (*Br. Arch.*

11, 262) zu erklären, nach welcher in größerer Menge (zu 8 Pfund) gepulvertes Arsen sich an der Luft erhitzt. In BOULLAYS Fall stieg die Erhitzung bis zur Entzündung, und als diese durch Befeuchten mit Wasser gehoben war, brach sie in der, in einem Paket versandten Masse nach einigen Tagen wieder aus. Denn nach БÜCHНЕР (*Br. Arch.* 19, 258) erfolgt diese Erhitzung bloß, wenn das Arsen beim Stößen mit Wasser befeuchtet wird. — 3. Arsendampf, mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, liefert höchst wenig Wasserstoffgas. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 364). — Reines Wasser, mit Arsen gekocht, löst etwas arsenige Säure auf, während Wasserstoffarsen als braunes Pulver bleibt. ORFILA. — Arsen, mit Kalihydrat nicht bis zum Glühen erhitzt, erzeugt unter Wasserstoffgasentwicklung arsenigsäures Kali und Arsenkalium. SOUBEIRAN. Das Ausführlichere s. bei Bildung der Arsensäure Nr. 6. — Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft verändert sich das Arsen nicht in ausgekochtem Wasser. BONSDORFF. — 4. Mit kochendem Vitriolöl liefert das Arsen unter Entwicklung von schwefliger Säure und mit verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd arsenige Säure. Kochende concentrirte Salzsäure entwickelt kein Wasserstoffgas und löst kein Arsen. H. ROSK, Gm. Das Gegentheil behauptet BERTHOLLET (*Stat. chimique* 2, 395).

Darstellung. Durch Rösten arsenhaltiger Erze in einem Ofen, von welchem aus der Rauch in einen langen horizontalen Rauchfang, den *Giftfang*, oder in ein Gebäude, [679] den *Giftthurm*, welcher viele Kammern neben und über einander enthält, geleitet wird. Das in diesen Räumen sublimirte *Giftmehl*, *Arsenikmehl*, wird für sich oder unter Zusatz von wenig Pottasche, um den Schwefel zurückzuhalten, in einem eisernen Kessel, auf welchen mehrere eiserne cylindrische Ringe über einander gekittet sind, bis zum Verdampfen erhitzt. Die meiste arsenige Säure verdichtet sich in den Ringen bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur, und sintert zu einer glasigen Masse, dem *weißen Arsenikglas*, zusammen. Der nicht verdichtete Theil des Dampfes wird vom obersten Ringe aus durch ein Rohr in eine Verdichtungskammer geleitet, worin er sich als Mehl sublimirt. — Reinigung von etwa beigemengtem Schwefelarsen durch nochmalige Sublimation mit etwas Kalk. — Manches Arsenikglas, z. B. das vom Andreasberg, hält Antimonoxyd; dasselbe bleibt bei der Sublimation nur einem kleinen Theile nach zurück; kalte Salzsäure zieht aus solchem Arsenikglase allmählig vorzugsweise das Antimonoxyd aus, und gibt daher mit Hydrothion zuerst einen gelbrothen, dann erst einen gelben Niederschlag; beim Auflösen desselben in warmer Salpetersäure bleibt Arsensäure-haltendes Antimonoxyd, welches sich leicht in Salz- oder Wein-Säure zu einer Flüssigkeit löst, welche alle Reactionen der Antimonoxydösungen zeigt. WIGGERS (*Ann. Pharm.* 41, 347).

Eigenschaften. Die arsenige Säure kommt in 2 krystallischen und im amorphen Zustande vor.

a. *Oктаedrische arsenige Säure.* Wird erhalten: 1. Bei der Sublimation, wenn der Dampf gleich so stark abgekühlt wird, dass die Säure sogleich fest wird, ohne in den halbgeschmolzenen Zustand überzugehen. Auch das Giftmehl gehört hierher, nur dass es meistens metallisches Arsen, Schwefelarsen und andere Unreinigkeiten hält. — 2. Beim Erkalten der in der Hitze gesättigten wässrigen Lösung. — 3. Beim längern Aufbewahren des weißen Arsenikglases, wobei dieses in einen undurchsichtigen Porcellan- oder Schmelz-ähnlichen Zustand übergeht; *undurchsichtiges Arsenikglas*. — Nach (1) und (2) durchsichtige, lebhaft glänzende, regelmässige Oktaeder und Tetraeder. Spec. Gew. des undurchsichtigen Arsenikglases 3,529 TAYLOR (*Phil. Mag.* J. 9, 482), 3,695

GUIBOUT; der durch Digestion des Arsens mit Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser erhaltenen arsenigen Säure 3,7202 KARSTEN.

b. *Gerad-rhombische arsenige Säure*. Wird in sehr seltenen Fällen durch Sublimation erhalten, und scheint mit dem natürlichen Antimonoxyd isomorph zu sein. In einem Kobaltrösten zeigten sich wasserhelle, perlglänzende, biegsame, dünne, 6seitige Tafeln sublimirt, parallel mit der Hauptfläche leicht spaltbar (bisweilen mit daraufstehenden Oktaedern), und bei der Sublimation, oder aus der Auflösung in heissem Wasser in Oktaedern und Tetraedern anschliessend; frei von Arsensäure. WÖHLER (*Pogg.* 26, 177). [Beim Erkalten von im Kochen mit arseniger Säure gesättigter Kalilauge scheidet sich fast immer arsenige Säure in gerad-rhombischen Krystallen aus, die mit natürlichem Antimonoxyd isomorph sind. PASTEUR (*Compt. rend.* 24, 774). W]

c. *Amorphe arsenige Säure*. Das frisch bereitete durchsichtige Arsenikglas. Spec. Gew. 3,698 bei 4° im luftleeren Raume, LE ROYER u. DUMAS, 3,7026 KARSTEN, [680] 3,7385 GUIBOUT, 3,798 TAYLOR. Wasserhelles Glas von muschligem Bruch.

[Nach BROME wirkt Joddampf auf krystallisirte arsenige Säure nicht ein, während glasige dadurch kastanienbraun gefärbt wird (*Compt. rend.* 33, 579). L.] Die durchsichtige glasige Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur in Monaten trübe, dann weiss und undurchsichtig, nach FUCHS (*Schw.* 67, 429), sofern sie aus dem amorphen Zustande in den krystallischen übergeht. — Das Arsenikglas wird sowohl an der Luft undurchsichtig, als in verschlossenen Luft-haltenden Gefässen. Bei 100° tritt nach RECHNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 144) die Undurchsichtigkeit schnell ein. Dagegen bleibt das Glas Jahre lang durchsichtig beim Aufbewahren unter Wasser, CHRISTISON (*Pogg.* 36, 494), oder unter Weingeist, oder für sich bei völligem Abschluss der Luft, H. ROSK (*Pogg.* 52, 454). Dagegen wird sie unter Salzsäure undurchsichtig. WIGGERS. — [Ein 2 Cubikzoll grosses vollkommen durchsichtiges Stück Arsenikglas war, an einem trocknen Orte aufbewahrt, nach 15 Jahren porcellanartig geworden und zeigte an der Oberfläche eine an einigen Stellen bis auf vier Linien Tiefe fortgeschrittene dünnstänglige Absonderung. Die eine freiliegende Oberfläche der stängligen Masse war mit deutlichen bis zu einer halben Linie grossen Oktaedern besetzt. HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 74, 188). L.] Nach KRÜGER (*Kastn. Arch.* 2, 473) wird das Glas nur anfeuchter Luft undurchsichtig, unter Gewichtszunahme von $\frac{1}{160}$. — Löst man 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. durchsichtige Säure in einem Gemisch von 6 Th. rauchender Salzsäure und 2 Th. Wasser durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen, und lässt dann möglichst langsam erkalten, so schießt die arsenige Säure in durchsichtigen Oktaedern an, und hierbei ist die Bildung eines jeden Krystalles von einem Funken begleitet; beim Schütteln, welches das Anschliessen vieler neuer Krystalle bewirkt, entstehen eben so viele Funken. Hat man in obigem Gemisch 4 oder 6 Th. Arsenikglas gelöst, so erleuchtet die krystallisirende Lösung ein dunkles Zimmer. So lange sich noch Krystalle absetzen, zeigt sich noch Leuchten beim Schütteln, daher noch am zweiten und sehr schwach am dritten Abend. Kocht man hierauf, wodurch der Rest der glasigen Säure gelöst wird, so zeigt sich beim Krystallisiren neues Leuchten, nur schwächer. — Bei raschem Abkühlen scheidet sich pulvrige Säure ab, unter geringer oder gar keiner Lichtentwicklung. — Auch die Lösung in einem heissen Gemisch von Salzsäure und so wenig Salpetersäure, dass nicht alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt wird, zeigt starkes Leuchten. Kochende verdünnte Schwefelsäure löst weniger arsenige Säure und zeigt nur bisweilen etwas Licht. Salpetersäure und Essigsäure, die noch weniger lösen, zeigen gar keines. — Porcellanartig gewordene Säure, sofern sie noch etwas durchsichtige hält, so wie Giftmehl, zeigen nach dem Auflösen in Salzsäure sehr schwaches Leuchten beim Schütteln. H. ROSK (*Pogg.* 35, 481).

Die arsenige Säure schmilzt bei plötzlich einwirkender Hitze oder

bei verstärktem äufsern Druck zu Glas. Die glasige arsenige Säure c lässt sich schmelzen, ehe sie bedeutend verflüchtigt wird, die krystallisirte a scheint einen höheren Schmelzpunkt zu haben, und verdampft vor der Schmelzung. WÖHLER *Ann. Pharm.* 41, (155). — Die Säure verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY (*Pogg.* 19, 551); sie verdampft leichter als das Metall, nach MITCHELL schon bei 218°. Spec. Gew. des Dampfes 13,85, MITSCHERLICH. Der farblose Dampf zeigt keinen Knoblauchgeruch. SCHEFFER, FISCHER. Nur wenn man die Säure auf desoxydirenden Körpern, wie Kohle oder Eisen, erhitzt, zeigt sie Knoblauchgeruch. — Die gelöste arsenige Säure röthet schwach Lackmus. Nach GUIBOURT röthet blofs die in der Hitze bereitete, dann abgekühlte Lösung der durchsichtigen Säure Lackmus; die der undurchsichtig gewordenen bläut nach ihm geröthetes Lackmus; ich fand auch letztere Lösung Lackmus schwach röthend. — Die Säure schmeckt herb und schwach metallisch, hintennach süßlich. Eines der heftigsten scharfen Gifte.

[681]

[681.]			THOMSON.	THÉNARD.	H. DAVY.	PROUST.	MITSCHERLICH.	BERZELIUS.	RICHTER.
As	75	75,76	70,37	74,24	75	75,2	75,73	75,782	86,86
30	24	24,24	29,63	25,76	25	24,8	24,27	24,218	13,14
AsO ³	99	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,00	100,000	100,00
						Maafs.	Spec. Gew.		
Arsendampf						1	10,3995		
Sauerstoffgas						3	3,3279		
Arsenigsäuredampf						1	13,7274		

$$(As_2O_3 = 2 \cdot 470,04 + 3 \cdot 100 = 1240,08. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. 1. Die in Wasser gelöste Säure gibt im Kreise der Volta'schen Säule am positiven Pole Sauerstoffgas, am negativen Arsenwasserstoffgas und metallisches Arsen, jedoch langsamer als die Arsen-säure. BISCHOF. Vgl. SIMON (I, 357). — 2. Bei einer höchstens bis zum Rothglühen gehenden Hitze entziehen Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium und Zink (diese 3 unter lebhafter Feuerentwicklung, GAY-LUSSAC u. THENARD, GEHLEN) und andere Metalle sämmtlichen Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure, Phosphorsäure, schweflige Säure oder Metalloxyd bildend; das durch Phosphor oder Schwefel reducirte Arsen tritt mit einem Theile dieser Stoffe in Verbindung. Bringt man in das Ende einer feinen Glasröhre eine Spur arseniger Säure, darüber einen Kohlenplitter und erhitzt zuerst diesen, dann auch die arsenige Säure über der Weingeistlampe, so sublimirt sich in dem kalten Theil metallisches Arsen. Setzt man das Gemenge der arsenigen Säure mit kohlen-saurem Natron auf Kohle der innern Löhrohrflamme aus, so zeigt sich der Knoblauchgeruch. BERZELIUS. — 3. Wässrige phosphorige oder unterphosphorige Säure, mit arseniger Säure so weit eingekocht, dass sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt, reduciren das Arsen. — 4. Aus der wässrigen Lösung reduciren Zink, Kadmium und Zinn sehr langsam etwas Arsen; bei Zusatz von Salzsäure erfolgt die Reduction durch diese Metalle rascher, und sie erfolgt dann auch, wiewohl langsamer, durch Antimon, Wismuth, Blei und Kupfer. Die Reduction ist nie vollständig; bei Zink fällt braunes pulvriges Wasserstoffarsen nieder; Eisen reducirt nicht, sondern oxydirt sich und bildet arsenigsaures Eisenoxyd. FISCHER (*Pogg.* 9, 260). Das meiste Arsen jedoch entwickelt sich bei Gegenwart von Salzsäure als Arsenwasserstoffgas. — 5. Mit Kalk erhitzt, zerfällt die arsenige Säure nach WOLLASTON, unter Feuerentwicklung, in arsensauren Kalk und sich sublimirendes

Metall; eben so verhält sie sich nach GAY-LUSSAC gegen kohlen-saures Kali. Neben dem arsensauren Kalk entsteht um so mehr arsenig-saurer, je schwächer die Glühhitze. SIMON. — 6. Die in Wasser gelöste Säure zersetzt sich mit Hydrothion, bei Gegenwart einer stärkern Säure, schnell in Dreifach-Schwefelarsen und Wasser. $AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Wässrige arsenige Säure. — [682] Die arsenige Säure löst sich höchst langsam in kaltem Wasser, schneller in kochendem. Die in der Hitze gesättigte Lösung hält auf 1 Th. arsenige Säure gegen 10 bis 12 Th. Wasser; beim Erkalten scheidet sie soviel arsenige Säure in kleinen, wasserfreien Krystallen ab, dass 1 Th. arsenige Säure in 20 bis 30 Th. Wasser gelöst bleibt.

1 Th. arsenige Säure löst sich in 7,72 kochendem Wasser, wenn sie undurchsichtig geworden, in 9,33, wenn sie noch durchsichtig ist, GUIBOUT; in 10,5, WENZEL; in 11,34, FISCHER; in 12, KLAPROTH; in 12,2, BUCHOLZ; in 15, BRANDT, JUSTI, BERGMAN; in 16, RUD. AUG. VOGEL; in 21, wenn die Säure durchsichtig, und in 24, wenn sie undurchsichtig ist, TAYLOR; in 24, LAMETHIERE; in 40, PÖNNER; in 64, BAUMÉ; in 80, NAVIER; in 200, NASSE; in 640, HAGEN. — Soll sich 1 Th. arsenige Säure in 12 Th. Wasser lösen, so muss man einen Ueberschuss derselben in Wasser kochen; kocht man 1 Th. Säure mit 12 Th. Wasser, so bleibt viel Säure ungelöst; selbst bei 1 Th. Säure auf 50 bis 60 Wasser ist zur völligen Lösung längeres Sieden nöthig. — Kocht man die durch Kochen mit überschüssiger Säure und Abgießen von derselben erhaltene gesättigte Lösung ununterbrochen auf die Hälfte ein, so bleibt alle Säure gelöst, so dass 1 Th. derselben auf 6 Wasser kommt. FISCHER.

Nach längerem Stehen dieser Lösung in der Kälte bleibt 1 Th. arsenige Säure gelöst in 16 Wasser bei 16° und in 20 bei 7°, BUCHOLZ; in 33, KLAPROTH; in 38,45 nach 3 Tagen, in 55 nach 8 Tagen, in 64,5 nach 2 bis 3 Wochen, bei 11°, FISCHER; in 33,52, wenn es undurchsichtig gewordene arsenige Säure war, und in 55,06, wenn es durchsichtige war, GUIBOUT; in 38 Wasser, nach $\frac{1}{2}$ Jahr, wenn es undurchsichtige Säure war, in 53 bis 71 Wasser nach 48 Stunden, wenn es durchsichtige war, TAYLOR.

Beim mehrtägigen Zusammenstellen von kaltem Wasser mit überschüssiger gepulverter arseniger Säure löst sich 1 Theil derselben auf in 50 Wasser, BUCHOLZ; in 66, FISCHER; in 80, BERGMAN; in 80, wenn es undurchsichtig gewordene Säure, in 103, wenn es noch durchsichtige ist, GUIBOUT; in 96 bei 10°, SPIELMANN; in 96 bei 35°, HAHNEMANN; in 320 bei 20°, NASSE (*Schw.* 5, 217); in 400, KLAPROTH (*Schw.* 6, 231).

Stellt man 1 Th. gepulverte arsenige Säure 10 Tage lang bei 19 bis 25° mit 5 bis 10 Th. Wasser zusammen, so hält die Lösung auf 1 Th. Säure 50 Wasser; dasselbe Verhältniss tritt in 25 Tagen ein, wenn man 1 Th. Säure mit 40 Th. Wasser zusammenstellt. Wendet man auf 1 Th. Säure 80 Wasser an, so hält die Lösung $\frac{1}{90}$, bei 160 Th. Wasser $\frac{1}{180}$, bei 240 Th. Wasser $\frac{1}{280}$, bei 1000 Th. Wasser $\frac{1}{1200}$ und selbst bei 16000 bis 100000 Th. Wasser auf 1 Säure bleibt bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen ein Theil derselben ungelöst. Die durchsichtige löst sich viel schneller, als die undurchsichtige. FISCHER. — Gepulverte undurchsichtige Säure wurde mit verschiedenen Mengen von Wasser in verschlossenen Flaschen an einen kühlen Ort gestellt. Nach 18 Jahren ergab sich Folgendes: 1 Th. arsenige Säure auf 1000 Th. Wasser: Völlige Lösung; die Flüssigkeit hält bloß arsenige, keine Arsensäure. — 1 Th. arsenige Säure auf 100 Th. Wasser: Es sind 0,017 Th. der Säure ungelöst geblieben. — 1 Th. Säure und 35 Th. Wasser: Das Ungelöste beträgt 0,35 Th., also 1 Th. Säure in 54 Th. Wasser gelöst. GM.

Die Ursache dieser sehr langsamen Auflösung der arsenigen Säure in kaltem Wasser ist in der geringen Adhäsion und Affinität des Wassers gegen die arsenige Säure und in der großen Cohäsion der letzteren zu suchen. FISCHER'S Annahme, das Arsenikglas löse sich bloß in sofern in Wasser, als es sich stärker oxydire, welche Oxydation bei kaltem [683] Wasser durch ungleichförmige Vertheilung des Sauerstoffs erfolge, so dass ein mit weniger Sauerstoff begabtes,

unlösliches, graues Arsenoxyd ungelöst bleibe, bei heissem Wasser dagegen durch den Sauerstoff des Wassers, jedoch so, dass der Wasserstoff nicht als Gas in Freiheit gesetzt werde, sondern in der Flüssigkeit lose gebunden bleibe, — widerspricht der Erfahrung; denn BUCHOLZ und PFAFF fanden gleich mir reines Arsenikglas vollständig in kaltem Wasser löslich, und von einer Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers, so, dass der Wasserstoff nicht frei wird, ohne dass doch angegeben werden kann, in welche andere Verbindung er tritt, ist es unmöglich, sich einen klaren Begriff zu machen. Vgl. auch PHILLIPS (*Ann. Phil.* 8, 152). [Bussy findet, dass sich glasige arsenige Säure schneller und reichlicher als undurchsichtig gewordene in Wasser auflöst; dieselbe Menge Wasser, welche bei 12° bis 13° 36 bis 38 Theile von ersterer löst, löst von letzterer nur 12 bis 14. Die undurchsichtige Säure verwandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in glasige, d. h. sie erlangt die Löslichkeit der letzteren, so dass in 1 Litre Flüssigkeit 110 Gran Säuren gelöst sind. Umgekehrt verwandelt anhaltende Einwirkung von Wasser und niedrige Temperatur die glasige Säure in undurchsichtige, d. h. die Auflösung wird nach einiger Zeit schwächer und ihr Gehalt dem an undurchsichtige Säure entsprechend. Feine Vertheilung vermehrt die Löslichkeit der undurchsichtigen und vermindert die der glasigen Säure. Die durch Einwirkung von Ammoniak undurchsichtig gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte verhalten sich gleich.] — Die Widersprüche in den Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser haben vielleicht ihren Grund darin, dass in den Lösungen beide Modificationen zusammen enthalten waren. — Die Lösungen beider Arten von Säuren verhalten sich gegen Lackmus gleich. — In Salzsäure löst sich die undurchsichtige Säure langsamer als die glasige. (*Compt. rend.* 24, 774. LIEBIG und KOPP *Jahresbericht* 1847—1848, 422). W.]

Die Auflösung ist wasserhell; sie röthet sehr schwach Lackmus; sie wird durch Hydrothionwasser gelb gefärbt, und bei Zusatz von einer stärkeren Säure gelb gefällt; sie gibt mit überschüssigem Kalkwasser einen weissen, mit Kupferoxyd-Ammoniak einen zeisigrünen und, bei Zusatz von wenig Alkali, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit Quecksilbersublimat einen weissen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen eigelben Niederschlag; sie färbt die rothe Auflösung des übermangansauren Kali's braungelb (das Gemisch entfärbt sich bei mehrtägigem Stehen unter Absatz brauner Flocken); sie färbt chromsaures Kali grün; sie entfärbt die wässrige und weingeistige Lösung von Iod oder Brom; sie gibt, mit Salzsäure versetzt, auf Kupfer einen grauen metallglänzenden Ueberzug; sie entwickelt mit Salzsäure und Zink Arsenwasserstoffgas.

Die Gränze der gelben Färbung durch Hydrothion zeigt sich bei 1 Th. arseniger Säure auf 10000 Th. Wasser. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 584). — Die der gelben Fällung durch Hydrothion bei Gegenwart von Salzsäure bei 1 Th. arseniger Säure auf 80000 Th. Flüssigkeit, LASSAIGNE; auf 90000 Th. Flüssigkeit, REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133); auf 160000 Th., BRANDES u. EBELING (*Br. Arch.* 25, 269). — Die Fällung durch Kalkwasser tritt höchstens noch ein bei 4000 Th. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 49), bei 5000 Th. LASSAIGNE Wasser auf 1 Th. arsenige Säure. — Die Gränze der Fällung durch schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak zeigt sich bei 1 Th. arseniger Säure auf 160500 Th. Wasser, LASSAIGNE, auf 250000 Th. Wasser, BRANDES u. EBELING; soll jedoch der Niederschlag noch die charakteristische Farbe zeigen, so darf das Wasser nicht über 12000 Th. betragen. HARTING. — Die grüne Färbung des chromsauren Kali's zeigt sich noch bei 1000facher Verdünnung, BRANDES u. EBELING. — Die mit Salzsäure versetzte wässrige arsenige Säure liefert schnell einen grauen metallischen Ueberzug auf blankem Kupfer. (Die Lösung der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure in der Kälte erst nach einigen Tagen und Wochen, in der Wärme rasch.) Der Ueberzug wird beim Kochen der Flüssigkeit schwarz und löst sich in schwarzen Schuppen ab. Der graue Ueberzug zeigt sich beim Kochen noch bei 100000facher Verdünnung sogleich, bei 200000facher nach $\frac{1}{4}$ Stunde, und die Gränze der Reaction liegt bei der 250000 bis 300000fachen

Verdünnung. Wässrige arsenige Säure, ohne Salzsäure, wirkt nicht auf Kupfer. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 244).

b. Mit stärkeren Säuren vereinigt sich die arsenige Säure zu Salzen, worin sie die Basis bildet, und welche daher *Arsenoxydsalze* genannt werden können. In einigen Säuren, besonders mehreren Mineralsäuren, ist die arsenige Säure fast [684] bloß in der Hitze auflöslich und sie fällt in der Kälte fast ganz aus ihnen nieder; die Salzsäure und einige Pflanzensäuren behalten von diesem Körper auch in der Kälte viel aufgelöst. Die Arsenoxydsalze werden durch Hydrothion gelb gefällt, liefern mit Zink Arsenwasserstoffgas und metallisches Arsen und setzen auf blankes Kupfer Arsen ab.

c. Mit salzfähigen Grundlagen bildet die arsenige Säure die *arsenigsauren Salze*. Die Affinität zwischen Säure und Basis ist nur gering, daher diese Salze durch viele andere Säuren, oft schon durch Kohlensäure, unter Fällung eines weissen Pulvers, zersetzt werden. Für sich erhitzt, werden die meisten arsenigsauren Salze zersetzt; einige lassen die arsenige Säure verdampfen, während die Basis bleibt; die Salze der fixen Alkalien und einige andere entwickeln Arsen, während arsenisaures Salz bleibt ($5\text{AsO}_3 = 3\text{AsO}_5 + 2\text{As}$). Das arsenisaure Silberoxyd verliert arsenige Säure und lässt ein Gemenge von arsenisaurem Silberoxyd und metallischem Silber: nur das arsenisaure Bleioxyd widersteht der Glühhitze, und die arsenigsaure Bittererde wird nur sehr unvollständig zersetzt. SIMON (*Pogg.* 40, 435). — Mit Kohlenpulver erhitzt, sublimiren die arsenigsauren Salze metallisches Arsen, doch kann sich hierbei, z. B. bei Kupfer, auch ein Arsenmetall erzeugen. — Ihr Gemenge mit Kohlenpulver (besonders bei Zusatz von Boraxsäure), oder mit kieseurem Kalk, in der an eine enge Glasröhre geblasenen Kugel geglüht, liefert sublimirtes Arsen. — Sie geben, mit kohlensaurem Natron gemengt, auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme Knoblauchgeruch. — Die nicht in Wasser löslichen arsenigsauren Salze lösen sich in Salzsäure und mehrere auch in schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. — Die in Wasser gelösten arsenigsauren Alkalien werden durch Kalkwasser und Kalksalze weifs, durch Kupferoxydsalze gelblichgrün, durch salpetersaures Silberoxyd eigelb gefällt; durch Hydrothion nicht, aufser bei Zusatz einer stärkeren Säure, so wie auch alle nicht in Wasser lösliche arsenigsaure Salze nach ihrer Lösung in Salzsäure durch Hydrothion sogleich gefällt werden, wobei, wenn das mit der arsenigen Säure verbundene Metalloxyd ebenfalls durch Hydrothion fällbar ist, ein zusammengesetztes Schwefelmetall entstehen kann.

d. Wenig in Weingeist löslich.

C. Arsensäure. AsO_5 .

Arseniksäure, Acide arsenique.

Bildung. 1. Wässriges Chlor, BERGMAN, BROM, BALARD und IOD, SIMON (*Repert.* 65, 198) verwandeln das Metall und die arsenige Säure in Arsensäure. Eben so wirkt ein Gemisch aus Salpeter- und Salz-Säure. SCHEELÉ. Ist das Gemisch aus Salz- und Salpeter-Säure so verdünnt, dass es kein Chlor entwickelt, so greift es das Arsen nur beim Erwärmen an, oder bei Zusatz einiger Tropfen Untersalpetersäure. MILLON. — 2. Kochende stärkere Salpetersäure liefert mit dem Metall oder der arsenigen [685] Säure Arsensäure. THOMSON. Bei zu wenig Säure gibt das Arsen zuerst ein

weisses Pulver von arseniger Säure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt beim Kochen mit Arsen ein Gemisch von arseniger und Arsensäure. GM. — 3. Arsen in gasförmiger oder wässriger unterchloriger Säure bildet Arsensäure, freies Chlor und wenig Chlorarsen; arsenige Säure in wässriger unterchloriger Säure liefert Arsensäure und Chlorgas; Arsen in wässrigen unterchlorigsauren Alkalien wird blank, und bildet arsensaures Alkali. BALARD. — 4. Beim Verpuffen des Metalls oder der arsenigen Säure mit Salpeter. — 5. Beim Verpuffen des Metalls mit chlorsaurem Kali, welches schon durch Stofs veranlasst wird. — 6. Beim Glühen eines arsenigsauren Alkali's entsteht arsensaures Alkali unter Verflüchtigung von Arsen. — Auch beim Glühen der arsenigen Säure mit kohlensaurem Kali, unter Austreibung der Kohlensäure, GAY-LUSSAC, oder mit Kalk, WOLLASTON. — Erhitzt man Arsen mit Kalihydrat nicht bis zum Glühen, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung arsenigsaures Kali und Arsenkallium; wegen der Bildung letzterer Verbindung entwickelt die Masse beim Auflösen in Wasser Arsenwasserstoffgas, GRÄHEN; erhitzt man sie bis zum schwachen Glühen, so verliert sie blofs das überschüssige Arsen; aber bei stärkerem verflüchtigt sich Arsen der arsenigen Säure und es bleibt arsensaures Kali, SOUBEIRAN. Natronhydrat wirkt ähnlich, doch hält die durch gelindes Erhitzen gebildete braune Masse weniger Arsen-Alkalimetall, und braust daher mit Wasser weniger auf. Barythydrat liefert mit Arsen unter Wasserstoffgasentwicklung eine braune Masse, welche mit Wasser wenig Gas entwickelt, und blofs arsenigsauren Baryt enthält. Auch Kalkhydrat und Bittererde liefern blofs arsenigsaures, kein arsensaures Salz. Auch wenn man den Dampf des Arsens über glühendes Baryt oder Kalk leitet, so entsteht ein schwarzes Gemenge von arsenigsaurem Salz und von Arsenbaryum oder Arsencalcium; doch ist die Zersetzung sehr unvollständig. SOUBEIRAN. Diese Angabe, dass Kalk kein arsensaures Salz liefert, widerspricht der obigen von WOLLASTON; vielleicht wandte dieser eine höhere Temperatur an, als SOUBEIRAN. — 7. Arsenigsaures Kupferoxyd zerfällt durch Kali in arsensaures Kali und in Kupferoxydul. VAUQUELIN (*J. Pharm.* 9, 230).

Darstellung. 1. 4 Th. arsenige Säure werden mit 1 Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. und 12 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in einer Retorte oder einem Glaskolben erhitzt, bis zur Trockne abgedampft und sehr schwach rothgeglüht. BUCHOLZ. — 2. THOMSON löst das Arsen in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, trennt die gebildete Arsensäure von der arsenigen durch Auflösen in Wasser, und dampft wieder zur Trockne ab.

Eigenschaften. Fest; nach dem Schmelzen farblos, durchsichtig und glasähnlich, nach längerem Aufbewahren oder, wenn sie minder stark erhitzt wurde, weifs und undurchsichtig. Spec. Gew. 3,391 BERGMAN, 3,729 HERAPATH, nach schwachem Glühen 3,7342 KARSTEN. — Schmilzt bei schwacher Glühhitze. Röthet stark Lackmus. Ist anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann sehr scharf und sauer; höchst giftig.

[686]			THOMSON.		MIT-SCHERR-SCHN.		BERZELIUS.	THÉNARD.	BUCHOLZ.
			später.	früher.	PROUST.	LICH.			
As	75	65,22	61,29	65,62	65	65,04	65,283	65,4	72
50	40	34,78	38,71	34,38	35	34,96	34,717	34,6	28
As ² O ⁵	115	100,00	100,00	100,00	100	100,00	100,000	100,0	100

(As²O⁵ = 2 . 470,04 + 5 . 100 = 1440,08. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Die wässrige Lösung scheidet im Kreise der Voltaschen Säule rasch am negativen Pole Arsen [und Arsenwasserstoffgas?] und am positiven Sauerstoffgas ab. BISCHOF. — 2. Die trockne Säure,

einer etwas über ihren Schmelzpunkt gehenden Glühhitze ausgesetzt, zerfällt in Sauerstoffgas und in verdampfende arsenige Säure. Der bei Unterbrechung des Versuchs unzersetzt bleibenden Arsensäure ist etwas arsenige Säure beigemischt, welche theils schon beim Auflösen in heissem Wasser ungelöst bleibt, theils sich beim Abdampfen dieser Lösung abscheidet. BUCHOLZ, RICHTER. — 3. Wasserstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Mangan, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Arsen selbst entziehen der trocknen Arsensäure bei höherer Temperatur entweder allen Sauerstoff, oder verwandeln sie in arsenige Säure. Quecksilber und Silber zersetzen die Säure nur bei sehr hoher Temperatur, Gold und Platin gar nicht. Diese Desoxydation ist oft mit Feuerentwicklung verbunden, wie bei Kalium und Natrium, GAY-LUSSAC u. THENARD, bei Eisen, SCHKELE und bei Zink, BERZELIUS. — 4. Die wässrige Säure zerfällt mit Zink, Zinn oder Eisen in arsensaures Metalloxyd und in Arsenwasserstoffgas. Das Eisen fällt dabei etwas Arsen in schwarzen Nadeln, und das Zink als schwarzes Pulver. FISCHER (*Pogg.* 9, 261), MOHR (*Ann. Pharm.* 23, 219). — 5. Die wässrige Säure, unter Phosphorwasserstoffgas, bedeckt sich schnell mit einem dunkel kupferfarbigen Ueberzug, wohl von Phosphorarsen. GRAHAM. — 6. Die trockne Arsensäure absorbiert Hydrothiongas, Fünffach-Schwefelarsen und Wasser bildend, A. VOGEL; die wässrige Arsensäure wird durch hindurchgeleitetes Hydrothiongas erst nach mehreren Minuten bis Stunden getrübt, um so schneller, je concentrirter, und erst bei längerer Einwirkung vollständig als Fünffach-Schwefelarsen gefällt. $AsO_5 + 5HS = AsS_5 + 5HO$. Bei Gehalt an arseniger Säure erfolgt augenblickliche Trübung. vgl. PFAFF; BUCHNER (*Schw.* 45, 95 u. 419). — 7. Unterschweifligsaures Natron fällt langsam in der Kälte, schnell in der Wärme aus der wässrigen Arsensäure Fünffach-Schwefelarsen. HIMLY (*Ann. Pharm.* 43, 150). $5(NaO, S^{2O_2}) + AsO_5 = 5(NaO, SO_3) + AsS_5$. — 8. Die wässrige Arsensäure, mit schwefliger gemischt, setzt bald grofse Oktaeder von arseniger Säure ab; Erhitzen beschleunigt diese Reduction. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 224).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Krystallisirte Arsensäure.* — In der concentrirten wässrigen Lösung bilden sich [687] zuweilen grofse, äufserst zerfliefsliche Krystalle. MITSCHERLICH.

β. *Wässrige Arsensäure.* — Die Arsensäure zerfließt langsam an der Luft; sie löst sich langsam in 6 Th. kaltem Wasser auf, schneller in 2 Th. heissem; beim Abdampfen der Auflösung erhält man eine syrupartige und endlich eine terpenthinartige Materie, aus der sich kleine Krystalle von Arsensäure absetzen. BUCHOLZ. Die möglichst concentrirte Lösung hat nach A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 9, 319) ein spec. Gewicht von 2,550; sie enthält auf 100 Th. Säure nur 40,5 Th. Wasser; sie bleibt bei -26° flüssig; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, wodurch ihr spec. Gewicht auf 1,935 sinkt. Die wässrige Arsensäure ist farblos; sie wird durch Hydrothion sehr langsam gelb gefällt, schneller durch 1stündiges Digeriren mit einem Hydrothionalkali und dann Versetzen mit Salzsäure; sie gibt mit überschüssigem Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser einen weissen Niederschlag; mit Kupferoxydammoniak einen blassgrün-blauen; mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen. Sie fällt salpetersaures Quecksilberoxydul gelbweifs und salpetersaures Quecksilberoxyd gelb. Sie ändert nicht die Farbe des chromsauren und übermangansauren Kali's.

b. Mit salzfähigen Grundlagen erzeugt sie die *arsensauren Salze*. Die Affinität der Arsensäure zu den Salzbasen ist viel größer, als die der arsenigen Säure. Die Arsensäure braucht, gleich der gewöhnlichen Phosphorsäure, zur Bildung eines normalen Salzes 3 At. Basis; außerdem bildet sie gleich dieser Salze mit 2 und 1 At. Basis, worin der fehlende Theil der Basis durch 1 oder 2 At. basisches Wasser vertreten ist. Modificationen, der Pyro- und Meta-Phosphorsäure entsprechend, scheint sie nicht zu bilden. GRAHAM. — Die drittel- und die halb-sauren arsensauren Alkalien reagiren alkalisch, die einfach-sauren sauer. Mehrere arsensaure Salze, besonders einfach-saure, sind schmelzbar. Die meisten arsensauren Salze halten, wofern die Basis fix und nicht geneigt ist, der Arsensäure Sauerstoff zu entziehen, eine starke Glühhitze ohne Zersetzung aus; nur die einfach-sauren verlieren hierbei einen Theil der Säure in Gestalt von Sauerstoffgas und arseniger Säure. Mit Kohle geglüht, entwickeln sie Arsen, oder sie geben ein Arsen-Metall. Aus ihrem Gemenge mit Kohle und Boraxsäure, in dem kugelförmig aufgeblasenen Theil einer Glasröhre geglüht, sublimirt sich ein Arsenspiegel. Ihr Gemenge mit kohlen-saurem Natron gibt auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme den Knoblauchgeruch. — Auch Wasserstoffgas entwickelt in der Glühhitze aus mehreren Salzen (Natron, Zinkoxyd) metallisches Arsen. — Die salzsaure Lösung der arsensauren Salze gibt bei der Sättigung mit Hydrothion allmählig einen Niederschlag von Fünffach-Schwefelarsen; um so langsamer, nach Stunden, je [688] verdünnter; ist die Basis ebenfalls aus der sauren Lösung durch Hydrothion fällbar, so fällt eine Verbindung des Schwefelarsens mit dem andern Schwefelmetall nieder. Aus diesem Niederschlag zieht bei Kadmlum, Blei, Kupfer und einigen andern Metallen verdünntes Ammoniak das Schwefelarsen aus, nach der Filtration durch Salzsäure zu fällen, während das andere Schwefelmetall auf dem Filter bleibt; ist aber das andere Schwefelmetall (z. B. Zweifach-Schwefelzinn) ebenfalls in Ammoniak löslich, so löst Ammoniak beide Schwefelmetalle. — Wie freies Hydrothion wirkt ein Hydrothionalkali und hinterher Salzsäure. — Die in Wasser gelösten Salze, mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, lassen bei Zusatz von Salzsäure Fünffach-Schwefelarsen fallen. — Kali entzieht den Salzen der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde wenigstens den größten Theil der Säure. — Nur die Salze der löslicheren Alkalien lösen sich auch bei 3 At. Basis auf 1 At. Säure in Wasser; die übrigen bloß in überschüssiger Arsen-, Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure (je nach der Basis), so wie in Ammoniaksalzen, besonders in Salmiak. Das arsen-saure Silberoxyd jedoch ist nicht in Ammoniaksalzen löslich. Die in Wasser gelösten drittel- oder halb-arsensauren Alkalien geben mit Baryt- oder Kalk-Wasser, mit den Salzen des Baryts, Strontians und Kalks, der Erden und des Manganoxyduls, Zinnoxiduls, Zinkoxyds, Bleioxyds und Eisenoxyds einen weissen, mit denen des Uranoxyds und Quecksilberoxyduls einen gelbweissen, mit denen des Quecksilberoxyds einen gelben, des Kobaltoxyds einen rosenrothen, des Nickeloxys einen grünen, des Kupferoxyds einen blassgrünblauen, des Platinoxyds einen hellbraunen, und des Silberoxyds einen braunrothen Niederschlag. Diese Niederschläge lösen sich größtentheils in Arsen-, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure, so wie in Ammoniaksalzen. — Arsensaures Kali fällt das schwefelsaure Uranoxyd noch bei einer Verdünnung, bei welcher auf 1 Th. Arsensäure 10000 Th. Wasser kommen, und gibt noch bei 20000 Wasser eine sehr schwache Trübung; mit schwefelsaurem Zink gibt es bei 500 Wasser einen Niederschlag, bei 1000 eine schwache

Trübung, mit schwefelsaurem Eisenoxydul bei 10000 Th. Wasser einen Niederschlag, bei 30000 eine sehr schwache Trübung, und mit Bleizucker bei 15000 Th. Wasser erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, bei 60000 eine sehr schwache Trübung. **BRANDES u. EBELING.** — Alle in Wasser oder Salpetersäure gelöste arsensaure Salze geben mit Bleessig einen weissen Niederschlag, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohr unter Verbreitung des Arsengeruches schmilzt.

Arsen und Wasserstoff.

A. Wasserstoff-Arsen.

1. Lässt man im Kreise der Volta'schen Säule die — El. durch Arsen ins Wasser treten, so bedeckt es sich mit Wasserstoffarsen. **H. DAVY.** So erhielt **MAGNUS**, der jedoch eine viel schwächere Batterie anwandte, nur eine Spur, und **SOUBEIRAN** aus demselben Grunde nichts. — 2. Beim Auflösen von Arsen-Kalium oder -Natrium bleibt Wasserstoffarsen zurück. **H. DAVY**; [689] **GAY-LUSSAC u. THENARD.** — Braunes Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen Wasserstoffgas, und verbrennt, an der Luft erhitzt. **H. DAVY.** Auch wenn es zuvor bei 100° in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet wurde, gibt es in stärkerer Hitze Wasserstoffgas, und zwar frei von Arsen. **MAGNUS.** — Es scheint nach **SOUBEIRAN'S** Versuchen zu sein: AsH^3 .

B. Arsenwasserstoffgas. AsH^3 .

Gas hydrogène arsenié. — *Bildung.* 1. Beim Behandeln des Arsen-Kaliums oder -Natriums mit Wasser, oder beim Auflösen des Arsen-Zinks, -Zinns oder -Eisens in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure. — 2. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, welche arsenige Säure beigemischt enthält. Das Zink oxydirt sich hierbei auf Kosten des Wassers und der arsenigen Säure zugleich: $6\text{Zn} + 3\text{HO} + \text{AsO}^3 + 6\text{SO}^3 = 6(\text{ZnO}, \text{SO}^3) + \text{AsH}^3$. Eisen, statt Zink, neben Schwefel- oder Salz-Säure, liefert kein Arsenwasserstoffgas, und Zinn sehr wenig. **L. A. BUCHNER** (*Repert.* 59, 234); **DUPASQUIER** (*Compt. rend.* 14, 511). Wässrige arsenige Säure mit Zink, ohne Zusatz einer andern Säure, entwickelt kein Gas. **Gm.** — 3. Beim Auflösen des Zinks, Zinns oder Eisens in wässriger Arsensäure oder einem Gemisch derselben mit Salz- oder Schwefel-Säure. **SCHÉELE** $8\text{Zn} + 3\text{HO} + \text{AsO}^3 + 8\text{SO}^3$ (oder AsO^3) $= 8(\text{ZnO}, \text{SO}^3)$ (oder ZnO, AsO^3) + AsH^3 . — Der Angabe von **FISCHER** (*Pogg.* 9, 261) zuwider, nach welcher wässrige Arsensäure, wenn sie keine andere Säure beigemischt enthält, mit Zink reines Wasserstoffgas entwickeln soll, erhielt ich auch mit völlig reiner Arsensäure und Zink Arsenwasserstoffgas.

Darstellung. 1. Man stellt Kalium- und Arsen-haltendes Antimon dar durch 2stündiges Glühen von 2 Th. Schwefelantimon, 2 Th. Weinstein und 1 arseniger Säure im verschlossenen Tiegel und behandelt es nach dem Pulvern mit Wasser. **SERULLAS** (*J. Phys.* 98, 136.) Diesem Gase ist nur wenig freies Wasserstoffgas beigemengt: **SOUBEIRAN.** — 2. Man schmelzt Zink mit gleichviel Arsen in einer irdenen Retorte zusammen, und löst die gepulverte Legirung in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser, oder besser, in concentrirter Salzsäure. **SOUBEIRAN.** — So erhält man reines Gas, während dem aus Arsenzinn durch Salzsäure und besonders dem aus Zink und Arsenpulver durch Salz- oder Schwefel-Säure entwickelten Gase viel freies Wasserstoffgas beigemengt ist. **SOUBEIRAN.** Auch **A. VOGEL** (*J. pr. Chem.* 6, 345) erhielt mit einer Legirung von 32,1 Th. Zink und 37,6 Th. Arsen mit Salzsäure ein ganz reines Gas. — 3. Man löst Zink, mit der doppelten Menge arseniger Säure gemengt, in verdünnter Schwefelsäure, **PROUST,**

oder in mit arseniger Säure gesättigter Salzsäure; oder in Salz- oder Schwefel-Säure, die mit Arsensäure gemischt ist.

Das Gas lässt sich über Wasser auffangen. Größte Vorsicht, dass nichts eingethmet werde.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. 2,695 DUMAS. Wegen Beimengung von Wasserstoffgas wurde das spec. Gew. früher zu [690] niedrig bestimmt. — Verwandelt sich unter -40° in eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur wieder zu Gas wird. STROMEYER. — Riecht sehr widerlich, ekelerregend, tödtet kleine Thiere sogleich, erregt, auch mit viel Luft gemengt, Uebelkeit, Erbrechen, Schwindel und Beklemmung. Aeußerst giftig. Bei GEHLEN und bei BULLACKE, welche dieses Gas eingeathmet hatten, traten theils sogleich, theils erst nach einigen Tagen heftigere Vergiftungszufälle ein, welche aller ärztlichen Hülfe ungeachtet ihr Leben in 9 und 12 Tagen beendigten. — Röthet nicht Lackmus.

Oder:

			Maafs.	Spec. Gew.	Maafs.	Sp. Gew.
As	75	96,15	Arsendampf	1	10,3995	$\frac{1}{3}$ 2,5999
3H	3	3,85	Wasserstoffgas	6	0,4160	$1\frac{1}{2}$ 0,1040
AsH	78	100,00	Arsenwasserstoffg.	4	10,8155	1 2,7039

Zersetzungen. 1. Schon die Hitze der Weingeistlampe reicht hin, das Gas in Wasserstoffgas und sich absetzendes Arsen zu zersetzen. GAY-LUSSAC. Hierbei liefert 1 Maafs Arsenwasserstoffgas $1\frac{1}{2}$ Maafs reines Wasserstoffgas. SOUBEIRAN. vgl. A. VOGEL (J. pr. Chem. 6, 347). — 2. Das Gas, in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas, lässt sich durch flammende Körper oder durch den elektrischen Funken entzünden. Mit überschüssigem Sauerstoffgas verpufft es heftig mit weisser Flamme, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure, hierbei verzehrt 1 Maafs Arsenwasserstoffgas $1\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas. DUMAS, SOUBEIRAN. 4 Maafs Arsenwasserstoffgas halten 1 Maafs Arsendampf und 6 Maafs Wasserstoffgas; 1 Maafs Arsendampf nimmt, um arsenige Säure zu bilden, 3 M. Sauerstoffgas auf, und 6 M. Wasserstoffgas brauchen 3 M.; also auf 4 M. Arsenwasserstoffgas $3 + 3 = 6$ Maafs Sauerstoffgas $= 1:1\frac{1}{2}$. Nach STROMEYER sollte 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 0,613, nach THENARD 2 Maafs Sauerstoffgas verdichten; erstere Angabe erklärt sich aus der Beimengung von Wasserstoffgas. — Bei einer ungenügenden Menge von Sauerstoffgas verbrennt vorzugsweise der Wasserstoff, und es setzt sich metallisches Arsen an die Wandungen des Gefäßes. — An der Luft entzündet, verbrennt es mit blauweißer Flamme, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure, und, wenn die Luft nicht reichlich hinzutritt, unter Absatz unverbrannten Arsens als ein schwarzbrauner Ueberzug auf die Gefäße. — 3. Mit lufthaltigem Wasser in Berührung, STROMEYER, oder mit Luft gemengt, SOUBEIRAN, scheidet das Gas nach längerer Zeit metallisches Arsen ab. — Dem Sonnenlichte dargeboten, überzieht das Gas die Wandungen des Glases in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht, während es im Dunkeln in 8 Tagen nur einige schwarze Flocken absetzt; aber auch bei mehrmonatlicher Einwirkung der Sonne im Sommer wird nicht alles Arsen ausgeschieden. A. VOGEL. [War das Gas ganz frei von Luft, so ist anzunehmen, dass das Licht wie Glühitze wirkt; war Luft zugegen, dass das Licht die Oxydation begünstigt; im erstern Falle müsste das Gas an Volum zu-, im letztern abnehmen.] — 4. In Berührung mit wasserfreier Schwefelsäure scheidet das Gas unter Bildung schwefliger Säure Arsen ab, [691] welches sich in Arsensäure [arsenige?] verwandelt. AIMÉ (J. Pharm. 21, 87). Auch Vitriolöl zersetzt das Gas bei gewöhnlicher

Temperatur unter Fällung brauner Flocken, die sich bei gelindem Erhitzen lösen. Das mit 1 Th. Wasser gemischte Vitriolöl wirkt schwierig ein, das mit 3 Th. verdünnte gar nicht. SOUBEIRAN. — 5. Zu unterchlorigsaurem Gas tretend, verbrennt das Arsenwasserstoffgas mit blauer Flamme zu Arsensäure und Salzsäure, und wenn es nicht im Ueberfluss einwirkt, unter Entwicklung von Chlor. BALARD. — 6. Untersalpetersäure und Salpetersäure zersetzen das Gas augenblicklich unter Oxydation des Wasserstoffes und Absatz von Arsen, welches sich dann auch oxydirt. Rauchende Salpetersäure bewirkt Explosion und Flamme. STROMEYER. Lässt man das reine Gas unter eine mit Salpetersäure gefüllte Glocke treten, so verschwindet es völlig, die Wandungen mit einer braunen Schicht bedeckend. SOUBEIRAN. — Nach SIMON (*Pogg.* 41, 563) ist concentrirte Salpetersäure ohne Wirkung auf das Gas.

7. Chlorgas nimmt aus dem Gase unter Feuerentwicklung den Wasserstoff auf, und scheidet braunes Arsen ab, welches bei überschüssigem Chlor in Chlorarsen, und wenn zugleich Wasser zugegen ist, in arsenige und Arsen-Säure übergeht. STROMEYER, BERZELIUS, SOUBEIRAN. Jede Blase Chlorgas, die zum Arsenwasserstoffgas tritt, erzeugt unter Entflammung Salzsäure und einen braunen Nebel von Arsen. BERZELIUS. Auch aus einem Gemenge von 1 Maafs Arsenwasserstoffgas und 50 Maafs Luft oder Wasserstoffgas scheidet 1 Bläschen Chlorgas Arsen ab, welches das Gefäß bedeckt. A. VOGEL. Ist das Arsenwasserstoffgas mit viel kohlensaurem Gas gemengt, so wird es durch Chlor ohne Feuerentwicklung zersetzt, und auch dann zeigt sich das abgeschiedene Arsen frei von Wasserstoff. SOUBEIRAN. Aus einem Gemenge von Arsenwasserstoffgas und Hydrothlongas schlägt Chlorgas Schwefelarsen nieder. STROMEYER. — Wässriges Chlor bildet mit dem Gase Salzsäure und arsenige oder Arsen-Säure. — 8. Wässriges Brom, durch welches das Gas geleitet wird, hält alles Arsen als arsenige Säure zurück, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrobrom. SIMON. — 9. Iod zersetzt das Gas langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Hydriod und Iodarsen; Wasser bildet mit dem Gemisch eine farblose Flüssigkeit, welche dieselben Producte enthält. SOUBEIRAN. Leitet man das Gas durch weingelbes Iod, so wird unter Entfärbung der Flüssigkeit nur ein Theil des Arsens als arsenige Säure zurückgehalten; bei fortgesetztem Durchleiten entsteht auch etwas schwarzer Niederschlag. SIMON. — 10. Schwefel, im Gase erhitzt, bewirkt unter Bildung von Hydrothion zuerst die Sublimation von Arsen, dann von Schwefelarsen. GAY-LUSSAC u. THENARD, SOUBEIRAN. — 11. Phosphor, bis zum Verdampfen im Gase erhitzt, erzeugt durchsichtige, beim Erkalten erstarrende Tropfen von Phosphorarsen und schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas. — 12. Erhitztes Kalium oder Zinn, GAY-LUSSAC u. THENARD, oder Zink, DUMAS, entziehen dem Gase alles Arsen, Wasserstoffgas von anderthalbfachem Volum lassend. GAY-LUSSAC u. THENARD erhielten von 1 Maafs Arsenwasserstoffgas 1,37 bis 1,55 Maafs Wasserstoffgas; DUMAS 1,48. Da [692] sich das Arsenwasserstoffgas auch beim Erhitzen für sich zersetzt, und z. B. bei Anwendung von Zinn sich ein Theil des Arsens für sich abscheidet, so scheint das Zinn nicht wesentlich zur Zersetzung beizutragen. SOUBEIRAN.

13. Erhitztes Kali- oder Natron-Hydrat zersetzt das Gas schnell unter Bildung von arsenigsaurem Alkali, welches bei stärkerem Erhitzen in, mit Arsenkalium gemengtes, arsensaures Kali übergeht; dabei wird nicht blofs der Wasserstoff des Arsenwasserstoffgases frei, sondern zugleich Wasserstoff des Wassers, welches den Sauerstoff zur Bildung der arsenigen Säure liefert. SOUBEIRAN. Wässriges Kali und Natron ist ohne

Wirkung. — 14. Erhitzter wasserfreier Baryt wird im Gase unter Freimachung des Wasserstoffes zu einem braunschwarzen Gemenge von arsenigsaurem Baryt und Arsenbaryum. SOUBEIRAN. Erhitzter Kalk wirkt nicht anders zersetzend, als bloße Hitze. SOUBEIRAN. — 15. Die Lösungen mancher schweren Metallsalze zersetzen das Gas in Wasser und Arsenmetall. Z. B. Kupfervitriol: $3(\text{CuO}, \text{SO}^3) + \text{AsH}^3 = \text{Cu}^3\text{As} + 3\text{HO} + 3\text{SO}^3$. SOUBEIRAN. Die Kupfervitriollösung verdichtet alles Arsenwasserstoffgas und lässt das beigemengte Wasserstoffgas rein zurück. DUMAS. Die Verdichtung erfolgt sehr langsam. SIMON. Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd erleidet dieselbe Zersetzung; trocknes Chlorkupfer liefert ebenfalls Drittel-Arsenkupfer und Salzsäure. KANE (*Pogg.* 44, 471). — Die Salze des Mangans, Zinks und Zinns werden durch das Arsenwasserstoffgas sehr langsam zersetzt; salzsaures Zinnoxid gibt dabei einen gelbbraunen Niederschlag. SOUBEIRAN. — 16. Trocknes Einfach- oder Halb-Chlorquecksilber bildet mit dem Arsenwasserstoffgase Wasserstoffarsen und veränderliche Mengen von salzsaurem Gas. DUMAS. [Was wird aus dem Quecksilber?] Mit der wässrigen Lösung des Einfach-Chlorquecksilbers gibt das Gas einen braungelben Niederschlag, welcher 1 At. As, 6 Hg und 3 Cl hält. H. ROSE (*Pogg.* 51, 423). $6\text{HgCl} + \text{AsH}^3 = 3\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{As} + 3\text{HCl}$. s. *Quecksilber*. — 17. Aus den Salzen des Silbers, Goldes, Platins und Rhodiums fällt das Arsenwasserstoffgas diese Metalle, während arsenige Säure gelöst bleibt. SOUBEIRAN. Z. B. bei salpetersaurem Silberoxyd: $6(\text{AgO}, \text{NO}^5) + \text{AsH}^3 = 6\text{Ag} + \text{AsO}^3 + 3\text{HO} + 6\text{NO}^5$. — Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt das Gas sehr leicht und vollständig. SIMON. Das niederfallende Silber hält eine Spur Arsen; leitet man das Arsenwasserstoffgas durch essigsäures Silberoxyd, so bilden die aufsteigenden Blasen schwarze Flocken von Silber und gelbe Kreise von arsenigsaurem Silberoxyd, welches bei weiterem Durchleiten des Arsenwasserstoffgases ebenfalls zersetzt wird. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 16, 685). — Salzsaures Platinnoxid entzieht dem Gase alles Arsen und gibt bald einen schwarzen Niederschlag, welcher aus Arsen und Platin besteht. SIMON. — Das Arsenwasserstoffgas fällt nicht die Salze der Alkalien, Erden und Eisenoxyde, SOUBEIRAN; auch nicht den Brechweinstein und den Bleizucker, SIMON.

Verbindungen. 1 Maafs Wasser verschluckt $\frac{1}{5}$ Maafs Arsenwasserstoffgas, und erhält dadurch die Eigenschaft, die oben genannten Metallsalze dunkel zu fällen. SOUBEIRAN. — Das Gas wird nicht merklich verschluckt von wässrigen Alkalien, Weingeist und Aether, dagegen reichlich von Terpenthinöl und ein wenig von fettem Oel.

[693] Auf der Bildung und den Zersetzungen des Arsenwasserstoffgases beruht die treffliche Methode der Arsenentdeckung von MARSH (*N. Ed. Phil. J.* 1836, 229; auch *Repert.* 59, 220; — *Phil. Mag. J.* 15, 282; 18, 441). Hierbei muss sich das Arsen in dem verdächtigen Körper in dem Zustande der arsenigen oder Arsen-Säure befinden, oder in diesen übergeführt werden; auch hat man die beigemengte organische Materie, die die chemische Wirkung erschweren und Schaum erzeugen würde, ganz oder theilweise zu beseitigen. Man erreicht beides zugleich durch Verpuffen der zur Trockne abgedampften Masse mit Salpeter, worauf man den Rückstand mit Schwefelsäure und Wasser bis zum Austreiben aller Salpeter- und salpetrigen Säure erhitzt, die Flüssigkeit mit Kalk beinahe sättigt, und von den erzeugten Krystallen des schwefelsauren Kali's abgießt; oder durch Verpuffen mit einem Gemenge von 12 Th. chloresäurem Kali und 1 Th. Kalihydrat, worauf man in Wasser löst und die Lösung mit Schwefelsäure sättigt; oder durch Erhitzen der thierischen Masse mit Vitriolöl oder concentrirter Salpetersäure bis zur anfangenden Verkohlung und Auskochen mit Wasser, oder indem man durch die in Wasser fein vertheilte Masse oder durch das mit Salz- oder Schwefel-Säure haltendem Wasser dargestellte colirte Decoct der organischen Materie, falls diese das Arsen in Gestalt von arseniger oder Arsen-Säure hält, überschüssiges Chlorgas leitet, oder sie mit Chlorkalk und

Salzsäure oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure digerirt, dann filtrirt und kocht.

[Zur Zerstörung der letzten Spuren von organischer Materie, die ein Schäumen verursachen könnten, empfiehlt WÖHLER folgendes Verfahren: Wenn der grösste Theil der organischen Materialien auf eine der so eben angeführten Weisen entfernt, und alles überschüssige Chlor durch Kochen ausgetrieben ist, wird durch die Flüssigkeit 1 Tag lang Hydrothongas geleitet, um das Arsen zu fällen, und das Gefäss verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag, welcher Arsen und wenig organische Materie enthält, wird darauf auf einem kleinen Filter gesammelt und vollständig ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlag in einen geräumigen Porcellantiegel gebracht und mit starker Salpetersäure erwärmt, bis das Ganze eine homogene Masse geworden und aufgelöst ist. Die überschüssige Salpetersäure wird allmählig mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Flüssigkeit sorgfältig zur Trockne verdampft und dann der Tiegel über der Lampe stark erhitzt, bis dassalpetersaure Natron vollständig geschmolzen ist und das Ganze eine klare farblose Flüssigkeit bildet. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so ist alle organische Materie zerstört. Der Tiegel wird nun langsam erkalten gelassen und die Salzmasse mit reiner concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, bis alle Salpeter- und salpetrige Säure ausgetrieben ist. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung auf die unten angegebene Weise behandelt. — Zur vollständigen Zerstörung der organischen Materie ist ein beträchtlicher Ueberschuss von salpetersaurem Natron erforderlich; diese Bedingung wird erfüllt, wenn man sich einer grossen Menge Salpetersäure zur Auflösung des Schwefelarsens bedient. — Die Salpetersäure und das kohlensaure Natron müssen vollständig frei von Chlor sein, da sich sonst Chlorarsen bildet und durch seine Verflüchtigung einen Verlust bewirkt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 69, 367). W.]

Die nach einer dieser Weisen erhaltene Flüssigkeit, welche arsenige oder Arsensäure gelöst enthält, und frei von Salpeter- oder salpetriger Säure sein muss, wird mit arsenfreiem Zink und verdünnter arsenfreier Schwefel- oder Salz-Säure in einem Apparat zusammengebracht, um Arsenwasserstoffgas zu erhalten. Als Apparat kann dienen eine kleine 2mündige Woulfe'sche Flasche; die eine Mündung enthält eine S-Röhre zum Eingiessen der Flüssigkeiten, die andere eine kuleförmig gebogene zum Ausleiten des Arsenwasserstoffgases. Diese kann im horizontalen Theile zu einer Kugel aufgeblasen sein, um fortgerissene Flüssigkeit zurückzuhalten, oder zu demselben Zwecke mit einer mit Amianth oder Baumwolle gefüllten horizontalen Röhre verbunden sein. Man bringt in die Flasche zuerst Zink mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, und überzeugt sich nach dem Austreiben der Luft aus dem Apparat, dass das ausströmende Gas beim Anzünden weder Arsenflecken liefert (s. unten), noch, durch eine glühende Röhre geleitet, einen Arsenring absetzt. Hierauf gießt man durch die S-Röhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, und untersucht das sich entwickelnde Gas auf Arsengehalt. (Aufschäumen der Flüssigkeit durch etwa noch vorhandene organische Materie wird durch Hinzugießen von etwas Oel gehoben.)

Hierzu dienen folgende Weisen. 1. Die ursprüngliche von MARSH. Man lässt das Gas aus einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre in die Luft strömen und entzündet es; es verbrennt mit blauer Flamme, und setzt an ein dicht daran gehaltenes Stück Porcellan oder Glas einen braunen oder stahlgrauen Flecken, den *Arsenflecken*, ab. Auf diese Weise liefern Spuren von Arsen viele Flecken. Aehnliche Flecken können jedoch auch bei Abwesenheit von Arsen entstehen, theils braungelbe bei unvollkommener Verkohlung durch Salpeter- oder Schwefel-Säure, durch organische Materie, theils metallische durch Antimon. Die Arsenflecken lösen sich in erhitzter Salpetersäure, und geben, damit zur Trockne abgedampft, dann wieder in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd den rothbraunen Niederschlag. Die Arsenflecken sind nach BISCHOF in Chlornatron löslich, die Antimonflecken nicht.

[Auch auf folgende Weisen kann man sie unterscheiden: a. Arsenflecken, 10 Minuten loddämpfen ausgesetzt, nehmen eine blass bräunlich gelbe Farbe an, die aber nach einigen Minuten an der Luft sich in Citrongelb verwandelt. Der Luft längere Zeit ausgesetzt, verschwinden sie, besonders rasch bei gelindem

Erwärmen. Antimonflecken auf gleiche Weise behandelt, werden dunkelbraun, an der Luft pomeranzenfarben und verschwinden nicht. [Durch Bromdämpfe werden Arsenflecken schön citrongelb, Antimonflecken in kürzerer Zeit pomeranzen gelb gefärbt, und werden darauf an der Luft farblos. L.] Die in feuchter Luft verschwundenen gelben Flecken erscheinen an denselben Stellen sogleich wieder mit blass citrongelber Farbe, wenn man in die Schale, in der sie sich bildeten, eine gesättigte Lösung von Hydrothion gießt, indem hierdurch die durch die Einwirkung der feuchten Luft auf das Iodarsen gebildete arsenige Säure in Schwefelarsen verwandelt wird. Bringt man diese gelben Flecken mit Ammoniak in Berührung, so verschwinden sie wieder. Die Flecken von Iodantimon verschwinden nicht an der Luft, Hydrothion verwandelt sie in pomeranzenfarbenes Schwefelantimon, und in diesem Zustande widerstehen sie lange der Einwirkung von verdünntem Ammoniak. — Eine Lösung von Iod in Weingeist löst die Arsenflecken sogleich auf, und lässt nun beim freiwilligen Verdunsten einen citrongelben Flecken. Antimonflecken werden durch diese Lösung nicht verändert. Bei ihrem Verdunsten wird aber der schwarze Flecken von metallischem Antimon in pomeranzenfarbenes Iodantimon verwandelt. Diese Iodverbindung erträgt eine Erwärmung auf 30° bis 40°, und verändert sich an der Luft selbst in mehreren Tagen nur wenig. Anstatt der weingeistigen Iodlösung kann man mit Vortheil Hydroiodsäure, die freies Iod enthält, anwenden. LASSAIGNE. (*Compt. rend.* 21, 1324).

3. Legt man einige Phosphorstückchen, von einander getrennt, in eine Schale und bedeckt diese mit der Schale, auf welcher sich die Flecken befinden, die mittelst des MARSH'schen Apparates erzeugt sind, so verschwinden diese in 4 oder 5 Stunden, wenn sie ganz aus Arsen bestehen, während Antimonflecken, auf dieselbe Weise behandelt, 14 Tage unverändert bleiben und erst später verschwinden. COTTEBAU (*Ann. Pharm.* 64, 420. W.) — [VAN DER BROEK fand das umgekehrte Verhalten. (*Jahresbericht* 1849, 588).

γ. FILHOI (*J. Chim. med.* (3) 5, 543 hält die nach der MARSH'schen Methode erhaltenen Flecken für ein Gemenge von Bleichkalk und verdünnter Schwefelsäure. Die Flecken verschwinden sogleich, erscheinen aber, wenn sie aus Arsen bestanden, mit ziegelrother Farbe wieder, wenn man eine concentrirte neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd darauf tröpfelt.

δ. Iodsaures Kali färbt die Arsenflecken zimmtbraun und löst sie bald darauf; Antimonflecken werden binnen 2–3 Stunden nicht angegriffen. LASSAIGNE. (*Chem. Gaz.* 1851, 57). L.]

2. Man leitet nach BERZELIUS u. LIEBIG das Gas durch eine lange, in eine Spitze ausgezogene Röhre, deren mittlerer Theil durch Weingeist- oder Kohlen-Feuer im Glühen erhalten wird. Das sich ausscheidende Arsen setzt sich gegen den verengten Theil der Röhre zu als ein Arsenspiegel, der sich dann weiter untersuchen lässt. Man kann nach beendigttem Prozesse die ausgezogene Spitze zuschmelzen, und, nachdem sich die [694] Röhre mit Luft gefüllt hat, das abgesetzte Arsen erhitzen, bis es sich als arsenige Säure in glänzenden Krystallen sublimirt hat, dann Wasser in der Röhre zum Kochen bringen und die wässrige arsenige Säure mit Reagentien prüfen.

Sollte sich zugleich Antimonwasserstoffgas entwickeln, so setzt sich das Antimon näher dem heißen Theil der Röhre ab, und zwar größtentheils, ehe das Gas in den heißern Theil tritt, das flüchtige Arsen entfernter davon, gegen die Spitze zu. Der Antimonspiegel ist weißer, als der Arsenspiegel. Erhitzt man die an einem Ende zugeschmolzene Röhre, nachdem Luft eingetreten ist, so liefert der Antimonspiegel oxydirtes Antimon, welches mit Wasser gekocht, eine Flüssigkeit liefert, welche die Reaction der wässrigen arsenigen Säure nicht zeigt. Leitet man durch die Röhre, an welche sich in der Glühhitze etwa zugleich Arsen und Antimon abgesetzt hat, Hydrothiongas, und erhitzt, so entsteht flüchtigeres gelbes Schwefelarsen und fixeres rothes und graues Schwefelantimon, M. PATERKOPFER; leitet man hierauf salzsaures Gas hindurch, so wird das Schwefelantimon in sich verflüchtigendes Chlorantimon verwandelt, und das Schwefelarsen bleibt zurück, durch seine Löslichkeit in kaltem Ammoniak vom Schwefel unterscheidbar. FRESSENIUS.

[Wenn der wie oben erhaltene Metallspiegel wieder erhitzt wird, während Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet wird, so hat das hindurchgehende Gas

einen starken Knoblauchgeruch, wenn der Spiegel Arsen enthält, und gar keinen, wenn er nur aus Antimon besteht. Ferner wenn die Stelle der Röhre, wo der Spiegel sich befindet, mit der Weingelstlampe zum Rothglühen erhitzt und nachher mit der Lupe untersucht wird, so wird er an den Rändern geschmolzen, oder sogar in bestimmte glänzende Kügelchen getrennt erscheinen, wenn er aus Antimon besteht, während ein Arsenspiegel diese Erscheinung nicht bietet, da sich ja das Arsen verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 69, 368.) W.] [SCHENKEL und RIEKHER benutzen die Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs durch weingelstige Alkalien (s. unten) zu einer Reinigung des Arsenwasserstoffs. L.]

3. DANGER u. FLANDIN lassen das brennende Gas aus der Spitze in eine lange weite luftthaltige Röhre treten, in welcher sich die arsenige Säure verdichtet; statt der Röhre dient auch ein Trichter, oder eine Retorte, deren Bauch abgesprengt ist.

4. LASSAIGNE leitet das entwickelte Arsenwasserstoffgas durch eine Lösung des salpetersauren Silberoxyds, fällt den Rest des Silbers durch wenig Salzsäure, filtrirt, dampft zur Trockne ab, wobei die freigewordene Salpetersäure die arsenige in Arsensäure verwandelt, und prüft diese mit Reagentien.

5. BERZELIUS leitet das Gas durch ein gewogenes glühendes Rohr, welches aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirtes fein vertheiltes Kupfer enthält. Dieses wird an dem, dem Apparate zugekehrten Ende welfs, und seine Gewichtszunahme zeigt die Menge des Arsens an.

Arsen und Phosphor.

A. *Phosphor-Arsen.* — Ein Gemenge von gleichen Theilen Arsen und Phosphor, in einem Kolben im Sandbade bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, liefert ein braunschwarzes Sublimat von muschligem, schwarzen, metallglänzenden Bruche, luftbeständig, beim Erhitzen an der Luft erst mit einem Phosphorflämmchen verbrennend, dann arsenige Säure bildend. LANDGREBE (*Schw.* 60, 184). — PELLETIER erhielt durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Arsen, oder durch Kochen von Phosphor mit Arsen oder arseniger Säure unter Wasser eine schwarze, glänzende, sich an der Luft oxydierende Masse. LANDGREBE hält diese blofs für ein Gemenge.

B. *Phosphorsaure arsenige Säure.* — Wässrige Phosphorsäure löst die arsenige Säure auf, und bildet mit ihr Krystall-Körner. — Beide Säuren lassen sich zu einem Glase zusammenschmelzen.

Arsen und Schwefel.

A. *Sechstel-Schwefel-Arsen?* — Scheidet sich beim Kochen des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelarsens mit wässrigem Kalk oder Natron als ein braunes Pulver ab; wenn die Lauge concentrirt ist, erst bei Wasserzusatz. Das Pulver hält, außer etwas Feuchtigkeit, auf [695] 96,46 Proc. Arsen 3,54 Proc. Schwefel. Dasselbe entzündet sich noch unter 100° und verglimmt, und setzt dabei ein gelbes Pulver von Schwefelarsen und ein krystallisches Sublimat von arseniger Säure ab. Im luftleeren Raume erhitzt, liefert es 2 Sublimate; das untere ist metallisches Arsen, das obere, gegen $\frac{1}{3}$ betragende, ist leicht schmelzbar, in dünnen Massen mit gelbbrauner Farbe durchscheinend, bei reflectirtem Lichte schwarzbraun und enthält 89,5 (2 At.?) Arsen auf 10,5 (1 At.?) Schwefel. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Schwefelarsen.* — Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, Arsenikrubin, unterarseniges Sulfid. — Findet sich in der Natur. — Wird im Grofsen dargestellt durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies. — Lässt sich nach THENARD erhalten durch Zusammenschmelzen des gelben Schwefelarsens mit Arsen. — X-System des natürlichen 2-u. 1-gliedrig; Fig. 91 u. 99, nebst h-, m- und andern Flä-

chen; i : Kante zwischen u und $u' = 86^\circ$; $u:u' = 74^\circ 30'$. Unvollkommen spaltbar nach i , u und t . Spec. Gew. 3,5444 KARSTEN. — Morgenroth ins Hyacinthrothe und Braune, oft durchscheinend; von pomeranzengelbem Pulver, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun färbt. — Leicht schmelzbar, etwas leichter, als Operment, nach MAGNUS beim Erkalten krystallisirend. [Nur das natürliche oder das durch Zusammenschmelzen von 2 At. Schwefel und 1 At. Arsen erhaltene Realgar erstarrt krystallisch. Das käufliche sog. rothe Arsenglas gibt auch bei langsamem Erstarren eine vollkommene amorphe Masse. Es enthält veränderliche Mengen von Arsen und Schwefel und gewöhnlich einen größern Schwefelgehalt als das natürliche Realgar. Sein spec. Gewicht schwankt zwischen 2,30 und 3,32. HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 74, 188). L.] Weit unter der Glühhitze, und, bei abgehaltener Luft, in unzersetzter Gestalt verdampfend.

KLAPROTH. LAUGIER. THENARD.

			natürl.	natürl.	
As	75	70,09	69	69,57	75
2S	32	29,91	31	30,43	25
AsS ²	107	100,00	100	100,00	100

Verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger und arseniger Säure; wird durch erhitzte Salpetersäure zu Arsensäure und Schwefel zersetzt, der sich bei weiterer Einwirkung in Schwefelsäure verwandelt; erzeugt mit erhitztem Vitriolöl schweflige und arsenige Säure; verpufft mit Salpeter unter lebhafter Lichtentwicklung. Das *indische Weissfeuer* durch Entzünden eines Gemenges von 24 Th. Salpeter mit 7 Schwefel und 2 Realgar. Liefert, mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, viel Hydrothiongas, während sich ein Gemisch von Schwefelarsen und arseniger Säure sublimirt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 384). — Zerfällt beim Kochen mit wässrigem Kali oder Hydrothionkali in sich abscheidendes braunes Sechstel-Schwefelarsen und in sich lösendes Dreifach-Schwefelarsenkalium. BERZELIUS. Löst man das Zweifach-Schwefelarsen kalt in der alkalischen Flüssigkeit, so fällt das Sechstel-Schwefelarsen erst beim Kochen nieder. BERZELIUS.

Das Zweifach-Schwefelarsen vereinigt sich mit basischen Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelarsenmetallen*, oder den *Hypo-sulfarseniten*, oder *unterarsenichtschwefligen Salzen* von BERZELIUS. Sie enthalten auf 1 At. AsS² 1, 2 oder 3 At. basisches Schwefelmetall; z. B. KS, AsS², 2KS, AsS² und 3KS, AsS². — *Darstellung.* — 1. Man schmelzt Realgar mit einem [696] andern Schwefelmetall zusammen. — 2. Man schmelzt die aus Dreifach-Schwefelarsen und einem andern Schwefelmetall bestehende Verbindung mit Arsen zusammen. Bei diesen 2 Weisen kann die Verbindung Ueberschuss von Schwefelarsen aufnehmen, wodurch sie ihre Löslichkeit in Wasser verliert. — 3. Beim Kochen von Operment mit mäfsig concentrirten kohlensauren Kali oder Natron, heifsen Filtriren und Erkalten der farblosen Flüssigkeit erhält man einen braunen, flockigen Niederschlag, welcher eine Verbindung von 1 At. Zweifach-Schwefelarsen mit 2 At. Einfach-Schwefel-Kalium oder -Natrium ist. — 4. Dieselben Flocken fallen beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung der Verbindung des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefelmetallen der Alkalien und der Bittererde nieder. — 5. Man fällt die Salze der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde durch die kalte Lösung der Kaliumverbindung in Wasser. Jedoch scheint es keine

Verbindung der Art beim Yttrium, Glycium und Alumium zu geben, da die rothen Gemische, unter Entwicklung von Hydrothion, lichte Niederschläge erzeugen. Auch viele schwere Metalle, nur nicht Mangan und Zink, geben hierbei helle Niederschläge, welche sich von den durch Dreifach-Schwefelarsen-Kalium bewirkten nicht unterscheiden. **BERZELIUS.**

Die Zweifach-Schwefelarsenmetalle sind roth oder dunkelbraun.

Das nach (1) und (2) erzeugte Zweifach-Schwefelarsen-Kalium oder -Natrium wird durch [heißes?] Wasser in niederfallendes schwarz-braunes Sechstel-Schwefelarsen und in sich lösendes Fünffach-Schwefelarsen-Kalium oder -Natrium zersetzt. Daher kann man diese Zweifach-Schwefelarsen-Alkalimetalle nicht durch Behandlung des Zweifach-Schwefelarsens mit wässrigem reinen oder Hydrothion-Alkali erhalten, weil hierbei dieselbe Zersetzung erfolgt. Daher wird auch metallisches Arsen nicht durch wässrige Dreifach-Schwefelarsen-Alkalimetalle gelöst. — Die nach (3) und (4) erhaltenen Verbindungen des Zweifach-Schwefelarsens mit 2 At. Schwefel-Kalium oder -Natrium zerfallen im Wasser in eine sich lösende Verbindung, welche überschüssiges Schwefel-Kalium oder -Natrium hält, und in eine ungelöst bleibende Verbindung von 1 At. Zweifach-Schwefelarsen auf 1 At. Schwefel-Alkalimetall. Daher wirkt Wasser nicht auf die nach (1) und (2) erhaltenen Verbindungen des Kaliums und Natriums, wenn das Schwefelarsen vorwaltet. — Die meisten übrigen Zweifach-Schwefelarsenmetalle sind in Wasser unauflöslich. — Wässrige Säuren scheiden aus mehreren derselben Zweifach-Schwefelarsen ab, während sich Hydrothion entwickelt. **BERZELIUS.**

C. Dreifach-Schwefelarsen. — Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, Auripigmentum, Risigallum, arseniges Sulfid von **BERZELIUS**, sulfarsenige Säure von **GRAHAM**. — Findet sich in der Natur. — Bildet sich, wenn in einer Flüssigkeit, welche eine starke Säure enthält, arsenige Säure und Hydrothion auf einander wirken. (Schema 43.) Lässt sich nach **THENARD** erhalten durch Zusammenschmelzen des rothen Schwefelarsens [697] mit Schwefel. — Das im Großen durch Sublimation von arseniger Säure mit wenig Schwefel dargestellte, viel giftigere, ist ein Gemisch von 6 Proc. Schwefelarsen und 94 arseniger Säure, die sich durch kochen-des Wasser ausziehen lässt. **GUIBOURT.** — X-System des natürlichen 2- u. 2-gliedrig; Fig. 63; u':u = 117° 5'; nach t sehr leicht in dünne, biegsame Blätter spaltbar. Spec. Gew. 3,459 **KARSTEN**, 3,48 **MOHS**. Perlglänzend, durchscheinend, citrongelb ins Pomeranzengelbe. Das Pulver des natürlichen ist citrongelb, das des künstlichen pomeranzengelb, und färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen braunroth. Leicht schmelzbar und, bei abgehaltener Luft, unzersetzt verdampfbar; der Siedpunct liegt nach **MITSCHERLICH** über 700°.

Das krystallische Dreifach-Schwefelarsen geht durch Schmelzen in einen dem Arsenikglase entsprechenden amorphen Zustand über, wird dabei mehr oder weniger hochroth, härter und weniger dicht — spec. Gewicht = 2,76. **HAUSMANN** (*Ann. Pharm.* 74, 188). **L.**

BERZELIUS, LAUGIER, KLAPROTH.

			künstl.	natürl.	natürl.
As	75	60,98	61	61,86	62
3S	48	39,02	39	38,14	38
AsS ³	123	100,00	100	100,00	100

Zeigt dieselben Zersetzungen, wie B. Glühendes Eisen und Silber entziehen dem Dampf den Schwefel und machen das Arsen frei, oder

bilden damit, wenn sie im Ueberschuss vorhanden sind, zugleich ein Arsenmetall. Einige Tropfen rauchender Salpetersäure bewirken auf geschmolzenem Operment Verpuffung, PROUST; Vitriolöl wirkt heftiger darauf, als auf Realgar. Im Chlorgas zerfließt es rasch, unter starker Wärmeentwicklung, zu Chlorschwefelarsen. H. ROSE. — Mit Wasser gekocht, entwickelt es höchst wenig Hydrothiongas, während sich eine Spur arsenige Säure löst; in der Kälte erfolgt dasselbe in mehreren Tagen; Schwefel- oder Salz-Säure beschleunigt die Wirkung. DECOURDEMANCHE (*J. Chim. med.* 3, 229). Selbst das natürliche Schwefelarsen zeigt in Wasser diese Zersetzung, doch ist sie immer nur sehr oberflächlich. HÜCKFELD (*J. pr. Chem.* 7, 235). Mit concentrirter Salzsäure gekocht, zersetzt es sich sehr schwierig; das sich entwickelnde Hydrothion und Chlorarsen erzeugen in der Vorlage wieder Schwefelarsen. GM. — Es gibt mit wässrigen Alkalien eine Lösung von arsenigsaurem Alkali und Dreifach-Schwefelarsenmetall, welche beim Kochen unter Bildung von etwas Fünffach-Schwefelarsenmetall Sechstel-Schwefelarsen absetzt. — Der Dampf des Schwefelarsens, über glühenden Kalk geleitet, liefert sublimirtes Arsen und Schwefelcalcium, mit wenig schwefelsaurem Kalk und viel arsenigsaurem Kalk gemengt, der bei stärkerem Glühen zu arsensaurem wird. Glühende Bittererde zeigt fast keine Wirkung. SIMON (*Pogg.* 40, 411 u. 437). Wird der Dampf des Schwefelarsens über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kali oder von Kohle und Kalk geleitet, so entzieht die Kohle dem Alkali Sauerstoff, das Alkalimetall scheidet aus einem Theil des Schwefelarsens Arsen ab, und das gebildete Schwefelalkalimetall nimmt den andern Theil des Schwefelarsens auf. LIEBIG. Eben so verhält sich ein Gemenge [695] von kohlen-saurem Alkali und Schwefelarsen, über welches man in der Glühhitze Wasserstoffgas leitet. BERZELIUS. — Man glüht das Gemenge in einer Röhre, welche in eine lange feine Spitze ausgezogen ist, in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas. Das Arsen sublimirt sich im verengten Theile. BERZELIUS. — Schwefelarsen, mit Cyankalium erhitzt, gibt Schwefelcyankalium unter Sublimation sämmtlichen Arsens. Um daher das Arsen abzuscheiden, mengt man 1 Th. Schwefelarsen mit 12 Th. eines Gemenges von 1 Th. Cyankalium und 3 Th. trockenem kohlen-sauren Natron, und glüht in einer in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre, durch welche getrocknetes kohlen-saures Gas geleitet wird (bei Anwendung von Wasserstoffgas kann sich zugleich etwa vorhandenes Antimon sublimiren). FRESENIUS u. v. BABO. Das Verhalten gegen Bleiglätte in der Hitze s. bei BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 260). — Das gepulverte Dreifach-Schwefelarsen gibt mit wässrigem Einfach-Chlorquecksilber schnell ein weißes Pulver von Halb-Chlorquecksilber [oder Chlorquecksilber-Schwefelquecksilber] und eine Lösung von arseniger und Salzsäure. PAGENSTECHER (*Repert.* 61, 31; 73, 14). — Das Dreifach-Schwefelarsen gibt bei der Destillation zuerst ein Schwefelarsen, welches reicher an Schwefel ist, als das Operment, zuletzt ein arsenreicheres. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässriges Dreifach-Schwefelarsen.* — Lässt sich auch als eine Lösung von *Hydrothion-Arsenigsäure* = $\text{AsO}_3, 3\text{HS}$ betrachten. — Das fein vertheilte Schwefelarsen, namentlich das durch Fällung der arsenigen Säure durch Hydrothion erhaltene, löst sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser in heißem ein wenig mit gelber Farbe auf; im Hydrothion-haltenden Wasser löst es sich nicht. BERZELIUS. — 2. Verdünnte arsenige Säure, zu welcher Hydro-

thiongas geleitet oder Hydrothionwasser gefügt wird, bildet ohne alle Fällung ein klares gelbes Gemisch. Nur wenn man zu einer gesättigten wässrigen Lösung der arsenigen Säure Hydrothiongas leitet, entsteht sogleich ein Niederschlag. BISCHOF (*Br. Arch.* 17, 239). Die Fällung ist fast vollständig. Gm. — Aus der gelben Flüssigkeit scheidet sich das Dreifach-Schwefelarsen in gelben Flocken ab: 1. Beim Gefrieren derselben. PFAFF. 2. Beim Erhitzen derselben. BOUTIGNY. Die Fällung ist unvollständig. Gm. 3. Bei Zusatz kleiner Mengen stärkerer Säuren. Am kräftigsten wirkt Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure; hierauf folgt Klee-, dann Essig-, dann Wein-Säure; auch Kohlensäure scheint etwas zu wirken. BOUTIGNY. 4. Bei Zusatz einiger Salze, z. B. Salmlak, Salpeter, Glaubersalz, Bittersalz. BOUTIGNY (*J. Chim. med.* 8, 449). — Das in einer verschlossenen Flasche Wochen lang aufbewahrte wässrige Gemisch von arseniger Säure und Hydrothion setzt nur wenig Schwefelarsen ab. Gm.

[Nach H. BECKER kann das Arsen weder als arsenige noch als Arsen-Säure aus ihren Lösungen durch Hydrothionsäure oder Hydrothionalkalien vollständig gefällt werden. Die in der Flüssigkeit zurückbleibende Menge darf aber gänzlich vernachlässigt werden (ausser bei gerichtlichen Untersuchungen), wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln befolgt: 1. Die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Hydrothion in einem luftdichten Gefässe 6 oder 8 Tage an einem warmen Orte stehen zu lassen. 2. Von neuem von Zeit zu Zeit mit Hydrothion zu sättigen (weil, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig mit Hydrothion gesättigt ist, die darin enthaltene Säure aus dem Schwefelarsen einen Theil Arsen wieder auflöst). 3. Den Niederschlag abzufiltriren, bevor der Ueberschuss von Hydrothion ausgetrieben ist. (*Pogg.* 74, 303). W.]

b. Mit basischen Schwefelmetallen. — *Dreifach-Schwefelarsenmetalle, Sulfarsenite* oder *arsenikschweflige Salze* von BERZELIUS. — Die Verbindung erfolgt nach 3 Verhältnissen, z. B. bei Kalium: 3KS,AsS^3 ; 2KS,AsS^3 ; KS,AsS^3 ; *drittel-, halb-, einfach-sauer*. [Das erstere Verhältniss ist als das normale zu betrachten.]

[699] *Darstellung.* 1. Man treibt aus Fünffach-Schwefelarsenmetallen durch Glühen bei abgehaltener Luft einen Theil des Schwefels aus. — 2. Man löst Dreifach-Schwefelarsen in einem erwärmten wässrigen Einfach-Schwefelalkalimetall oder Hydrothion-Schwefelmetall (Einfach- oder Zweifach-Hydrothion-Alkali). (Die Auflösung erfolgt in wässrigem Schwefelammonium unter einliger Wärmeentwicklung. H. ROSE). Bei Anwendung eines Zweifach-Hydrothion-Alkali's wird die Hälfte seines Hydrothions ausgetrieben. — Hierbei löst sich bei völliger Sättigung 1 At. Operment in 1 At. Schwefel-Ammonium, -Kalium, oder -Natrium und in 2 At. Schwefel-Baryum, -Strontium, -Calcium und -Magnesium. — 3. Man löst Operment in kaltem wässrigen Alkali. Hierbei verwandelt sich ein Theil des Alkali's in arsenigsaures, welches dem Schwefelsalze beigemischt bleibt. Z. B. $4 \text{AsS}^3 + 5 \text{KO} = 2 (\text{KS,AsS}^3) + 2 \text{KO,AsO}^3$. Daher entwickelt diese Lösung bei der Zersetzung durch stärkere Säuren, durch welche alles Arsen als Schwefelarsen gefällt wird, kein Hydrothion: $3 (\text{KS,AsS}^3) + 2 \text{KO,AsO}^3 + 5 \text{SO}^3 = 5 (\text{KO,SO}^3) + 4 \text{AsS}^3$. — Wollte man die erhaltene Lösung mit überschüssigem frisch gefällten Dreifach-Schwefelarsen erhitzen, so würde sich dieses in Zweifach-Schwefelarsen verwandeln, und das Dreifach-Schwefelarsen-Kalium in Fünffach. — 4. Man löst arsenige Säure in wässrigem Hydrothion-Schwefelmetall (Zweifach-Hydrothion-Alkali). Wendet man Zweifach-Hydrothion-Ammoniak an, so bleibt die Hälfte des Ammoniak's in freiem Zustande in der Flüssigkeit. $2 (\text{NH}^3, 2 \text{HS}) + \text{AsO}^3 = \text{NH}^3 \text{S,AsS}^3 + \text{NH}^3 + 3 \text{HO}$; bei Hydrothion-Schwefelkalium geht die Hälfte des Kali's in arsenigsaures Kali über: $2 (\text{KS,HS}) + 2 \text{AsO}^3 = \text{KS,AsS}^3 + \text{KO,AsO}^3 + 2 \text{HO}$. — 5. Um die Verbindungen des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefel-Erdmetallen und Schwefel-Schwermetallen

zu erhalten, fällt man die nach 2, 3 oder 4 erhaltene Lösung eines Dreifach-Schwefelarsen-Alkalimetalls durch ein Erd- oder schweres Metall-Salz. BERZELIUS.

Die Dreifach-Schwefelarsenmetalle sind gelb oder roth.

Bei abgehaltener Luft geglüht, verlieren mehrere alles Schwefelarsen; andere so viel, dass auf 3 At. basisches Schwefelmetall 1 At. Schwefelarsen bleibt; nur die Verbindungen des Schwefelarsens mit den Alkalimetallen, auch zu gleichen Atomen, verlieren beim Glühen nichts. — Die nach 1 erhaltenen Verbindungen der Alkalimetalle, mit wenig Wasser behandelt, und die nach 2, 3 oder 4 erhaltenen verdünnten Auflösungen, an der Luft verdunstend, zerfallen in niederfallendes braunes Zweifach-Schwefelarsenmetall und in gelöst bleibendes Fünffach-Schwefelarsenmetall; die Zersetzung ist jedoch erst dann vollständig, wenn die Lösung bis zum Krystallisiren des letzteren Salzes eintrocknet. Fügt man zu der zersetzten Masse viel Wasser und kocht, so löst sich Alles wieder zu Dreifach-Schwefelarsenmetall auf. — Die Lösung der Verbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums und Magniums lässt, wenn sie auf 1 At. Basis 1 At. Schwefelarsen hält, beim Kochen einen Theil des Schwefelarsens fallen, die Verbindungen des Ammoniums, Kaliums, Natriums und Lithiums bleiben unzersetzt. — Fügt man zu der wässrigen [700] Lösung von 1 At. Dreifach-Schwefelarsen mit 2 At. Schwefelalkalimetall Weingeist, so fällt die Verbindung mit 3 At. Schwefelmetall nieder, während die mit 1 At. gelöst bleibt. $2(2\text{KS}, \text{AsS}^3) = 3\text{KS}, \text{AsS}^3 + \text{KS}, \text{AsS}^3$. Aber die gefällte drittelsaure Verbindung färbt sich bald schwarz, indem sie in Zweifach-Schwefelarsenmetall und in Fünffach-Schwefelarsenmetall zerfällt. Diese Schwärzung bei Weingeistzusatz tritt bei den Verbindungen des Kaliums und Natriums auch ein, wenn die Lösung bloß drittelsaures Salz enthält ($3\text{KS}, \text{AsS}^3$); bei den Salzen des Ammoniums, Baryums, Strontiums und Calciums bloß, wenn die wässrige Lösung halbsaures Salz ($2\text{BaS}, \text{AsS}^3$) enthält. — Die wässrige Lösung der Dreifach-Schwefelarsenmetalle, der Luft dargeboten, zersetzt sich (um so langsamer, je mehr das basische Schwefelmetall vorherrscht) durch Oxydation, unter Absatz von Operment und braunem Zweifach-Schwefelarsenmetall. — Kupferoxydhydrat zersetzt die in der Lösung enthaltene Verbindung des Dreifach-Schwefelarsens mit einem Schwefel-Alkalimetall in ungelöst bleibendes zwölftelsaures Dreifach-Schwefelarsenkupfer und in eine hyacinthrothe Lösung, welche neben arsenignsaurem Alkali drittelsaures Dreifach-Schwefelarsenkupfer hält, und dieses bei Zusatz von Salzsäure fallen lässt. Wohl so: $9(\text{KS}, \text{AsS}^3) + 27\text{CuO} = 2(12\text{CuS}, \text{AsS}^3) + 3\text{CuS}, \text{AsS}^3 + 9\text{KO}, 6\text{AsO}^3$. — Ist das Kupferoxydhydrat überschüssig, so geht beim Kochen die arsenige Säure der Lösung, unter Bildung von Kupferoxydul, in Arsensäure über. — Ueberschüssiges Silberoxyd zersetzt die Lösung in Schwefelsilber und arsenignsaures Alkali. $\text{KS}, \text{AsS}^3 + 4\text{AgO} = 4\text{AgS} + \text{KO}, \text{AsO}^3$. — Säuren schlagen aus den Lösungen Dreifach-Schwefelarsen nieder, und zersetzen das Schwefelalkalimetall in Hydrothiongas und in Alkalisalz. BERZELIUS.

Nur die Verbindungen des Dreifach-Schwefelarsens mit den Schwefelalkalimetallen und dem Schwefelmagnium sind in Wasser löslich; sollen sie jedoch nicht durch das Wasser zersetzt werden (s. oben), so sind größere Mengen desselben erforderlich. Daher lässt sich auch

ihre Lösung nicht ohne Zersetzung abdampfen, um das trockne Salz zu erhalten. Die Lösung ist farblos, oder bei größerem Gehalt an Dreifach-Schwefelarsen gelblich; sie schmeckt hepatisch, dann höchst ekelhaft bitter. BERZELIUS. In der Lösung lässt sich auch die Verbindung eines Hydrothion-Alkali's mit Hydrothion-Arsenigsäure annehmen. $Z. B. KS, AsS^3 + 4HO = KO, HS + AsO^3, 3HS$.

D. *Fünffach-Schwefelarsen*. — *Arseniksulfid* von BERZELIUS, *Sulfarseniksäure* von GRAHAM. — Bildet sich bei der Zersetzung der Arsensäure durch Hydrothion, welche um so langsamer erfolgt, je verdünnter die Lösung der Arsensäure. (Schema 44.) — 1. Man leitet durch nicht zu verdünnte wässrige Arsensäure einige Tage lang Hydrothiongas, bis die mit diesem Gase gesättigte Flüssigkeit, in einer verstopften Flasche 24 Stunden hindurch aufbewahrt, noch den Geruch desselben [701] zeigt. — 2. Man versetzt wässrige Arsensäure oder arsensaures Kali mit Zweifach-Hydrothionkali, oder sättigt wässriges arsensaures Kali mit Hydrothiongas, und schlägt nach 1 Stunde durch Salzsäure das Schwefelarsen nieder. BERZELIUS.

Citrongelbes Pulver, blasser, als Dreifach-Schwefelarsen, ohne alles Roth. Schmilzt viel schwieriger, als Schwefel, und erscheint nach dem Schmelzen dunkler, etwas röthlich. Sublimirt sich ohne Veränderung als eine rothbraune, zähe fließende Masse, die nach dem Erkalten durchsichtig und blass gelbroth erscheint. Röthet als feines Pulver Lackmustinctur nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze, so dass sie beim Erkalten noch ein wenig roth bleibt, und röthet Lackmuspapier, worauf es gelegt wird, vorübergehend, wenn man den Dampf des kochenden Wassers dagegen leitet. BERZELIUS. Fällt man die Lösung des Fünffach-Schwefelarsens in Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd, und fügt zum Filtrat behutsam Salpetersäure bis zur Neutralisation des Ammoniaks, so fällt rothbraunes arsensaures Silberoxyd nieder; Dreifach-Schwefelarsen liefert bei dieser Behandlung einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. H. ROSE.

As	75	48,39
5 S	80	51,61
AsS ⁵	155	100,00

Tritt im nicht geschmolzenen Zustande an kochenden Weingeist etwas Schwefel ab, sich dunkler färbend. Löst sich leicht, unter theilweiser Zersetzung (s. unten) in wässrigen reinen, hydrothionsauren und kohlensauren fixen Alkalien, aus letzteren in der Hitze die Kohlensäure austreibend. Löst sich vollständig in concentrirtem wässrigen Ammoniak, während bei verdünnterem Schwefel ungelöst bleibt. Löst sich nicht in kochendem Wasser.

Das Fünffach-Schwefelarsen verhält sich gegen die basischen Schwefelmetalle als Säure und bildet damit die *Fünffach-Schwefelarsenmetalle*, oder die *Sulfarseniate* oder *arsenikschwefeligen Salze* von BERZELIUS. — In ihnen kommen auf 1 At. Schwefelarsen 1, 2 oder 3 At. basisches Schwefelmetall, z. B. KS, AsS^5 ; $2KS, AsS^5$; $3KS, AsS^5$; also sind auch hier *einfach-*, *halb-* und *drittel-saure Salze* zu unterscheiden. — *Darstellung*. 1. Man löst Fünffach-Schwefelarsen in erwärmtem Einfach- oder Zweifach-Hydrothionalkali. Im letzteren Falle wird das zweite Atom Hydrothion unter lebhaftem Aufbrausen ausgetrieben. — Die Lösung hält halbsaures Salz, z. B. $2KS, AsS^5$. Nur bei längerer Digestion mit

überschüssigem Fünffach-Schwefelarsen löst sich mehr davon auf, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je concentrirter die Flüssigkeit, doch fällt beim Erkalten ein Theil nieder, so dass auf 1 At. Schwefelalkalimetall höchstens $\frac{3}{4}$ At. Schwefelarsen gelöst bleiben. — (Die Lösung des Fünffach-Schwefelarsens, als einer stärkern Säure, in Hydrothion-Ammoniak erfolgt mit größerer Wärmeentwicklung, als die des Dreifach-Schwefelarsens. H. Rose.) — 2. Man leitet durch ein in Wasser gelöstes arsensaures Alkali Hydrothiongas, welches anfangs langsam, dann schneller verschluckt wird, bis die Flüssigkeit nicht mehr salzsauren [702] Kalk oder salzsauren Baryt trübt. $2\text{KO}, \text{AsO}_5 + 7\text{HS} = 2\text{KS}, \text{AsS}_5 + 7\text{HO}$. Oder man mischt die Lösung eines arsensauren Alkali's mit überschüssigem Zweifach-Hydrothionammoniak, und verjagt durch Destillation sowohl das freie Ammoniak, als das überschüssige Hydrothionammoniak. — 3. Ist das arsensaure Salz nicht in Wasser löslich, z. B. Kupferoxyd, so löst man es in Salzsäure und fällt daraus das Fünffach-Schwefelarsenmetall durch Hydrothion. — 4. Man schmelzt Fünffach-Schwefelarsen mit einem reinen, gewässerten oder kohlensauren Alkali zusammen. Hier sublimirt sich Arsen, und das erzeugte Schwefelsalz ist mit arsensaurem und schwefelsaurem Salz gemengt. — 5. Man löst Fünffach-Schwefelarsen in ätzendem Alkali (oder in der Siedhitze in kohlensaurem, dessen Kohlensäure ausgetrieben wird). Hierbei bildet sich immer zugleich arsensaures Alkali. Wohl so: $14\text{KO} + 7\text{AsS}_5 = 5(2\text{KS}, \text{AsS}_5) + 2(2\text{KO}, \text{AsO}_5)$. Daher entwickelt diese Lösung bei der Fällung des Schwefelarsens durch Säuren kein Hydrothion: $5(2\text{KS}, \text{AsS}_5) + 2(2\text{KO}, \text{AsO}_5) + 14\text{SO}^3 = 14(\text{KO}, \text{SO}^3) + 7\text{AsS}_5$. — 6. Man digerirt Opment mit in Wasser gelöstem Zweifach-Schwefelkalium oder einer noch höheren Schwefelungsstufe, in welchem letzteren Falle der überschüssige Schwefel niederfällt. — 7. Um die Verbindungen einiger Erdmetalle und schweren Metalle zu erhalten, fällt man ein Erd- oder schweres Metall-Salz durch gelöstes Fünffach-Schwefelarsenkalium. Magnium, Yttrium, Glycium und einige schwere Metalle geben jedoch lösliche Verbindungen. BERZELIUS.

Die trocknen Verbindungen der Alkalimetalle sind citrongelb, die übrigen roth oder braun. Sie sind luftbeständig, und schmecken, wofür sie löslich sind, erst hepatisch, dann höchst ekelhaft bitter. — Die drittelsauren Salze haben Neigung zum Krystallisiren, die halb- und einfach-sauren nicht.

Die drittelsauren Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Baryums lassen sich bei abgehaltener Luft selbst bis zum Weißglühen erhitzen, ohne zersetzt zu werden, und gestehen beim Erkalten zu einer gelben, völlig in Wasser löslichen Masse. Die halb- und einfach-sauren Salze dieser Metalle entwickeln beim Glühen Schwefel, und verwandeln sich in Dreifach-Schwefelarsenmetalle. Die Verbindung des Silbers und Quecksilbers (welche sich sublimirt) bleibt in der Glühhitze unzersetzt. Die übrigen halb- und einfach-sauren Salze zersetzen sich durch Glühen zuerst in Schwefel und rothes Dreifach-Schwefelarsenmetall; dieses zersetzt sich beim Erhitzen oft noch in verdampfendes Dreifach-Schwefelarsen und zurückbleibendes basisches Schwefelmetall. Die Verbindung des Calciums oder Magniums entwickelt zuerst Schwefel, hierauf das meiste Dreifach-Schwefelarsen, und es bleibt eine weiße ungeschmolzene Verbindung von Schwefelcalcium oder Schwefelmagnium mit sehr wenig Dreifach-Schwefelarsen; die meisten Verbindungen der schweren Metalle entwickeln zuerst Schwe-

fel und verlieren dann alles Schwefelarsen, so dass das basische Schwefelmetall rein zurückbleibt. — Die Fünffach-Schwefelarsenmetalle, an [703] der Luft geblüht, entwickeln Operment und arsenige Säure, und lassen bei den Alkalimetallen schwefelsaures, bei den schweren Metallen reines Metalloxyd. — Die wässrige Lösung der Fünffach-Schwefelarsen-Alkalimetalle zersetzt sich an der Luft, um so langsamer, je concentrirter und kühler sie ist, unter Trübung, Absatz von Schwefel, Fünffach-Schwefelarsen und braunem Zweifach-Schwefelarsenmetall, und Bildung von arsenigsaurem und unterschwefligsaurem Alkali, welches sich dann weiter zu schwefelsaurem Salz oxydirt. — Säuren, selbst Kohlensäure, entwickeln aus den Verbindungen der Alkalimetalle Hydrothion, welches einen eigenthümlichen Geruch zeigt, und fällen Fünffach-Schwefelarsen. — Kupferoxydhydrat, in die Lösung der Verbindung eines Alkalimetalls gebracht, zersetzt sich mit einem Theil der Verbindung in arsensaures Alkali und Schwefelkupfer; dieses vereinigt sich mit einer kleinen Menge von unzersetzt gebliebenem Fünffach-Schwefelarsen zu einer nicht in Wasser löslichen Verbindung, die sich jedoch in der Flüssigkeit zum Theil löst, falls diese noch unzersetztes Fünffach Schwefelarsen-Alkalimetall enthält, während Schwefelkupfer, keine oder wenig Schwefelsäure haltend, zurückbleibt. Aehnlich wirken andere schwere Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff lose gebunden enthalten. BERZELIUS.

Mehrere Fünffach-Schwefelarsenmetalle sind in Wasser löslich, namentlich die der Alkalimetalle, des Magniums, Yttriums und Glyciums. Die Lösungen sind farblos oder blassgelb. Aus den Lösungen der halb-sauren Salze fällt Weingeist drittel-saures Salz, während einfach-saures gelöst bleibt. Dampft man diese Lösung in einer flachen Schale bei gelinder Wärme ab, so bleibt ein citrongelber Rückstand, aus welchem Wasser halb-saures Salz zieht, während Fünffach-Schwefelarsen bleibt, von welchem sich bei der Digestion nur ein Theil wieder löst. Erhitzt man obige weingeistige Flüssigkeit in einer Retorte bis zum Kochen, so lässt sie die Hälfte des Fünffach-Schwefelarsens fallen, jedoch einerseits in ein röthliches Pulver von Dreifach-, andererseits in blassgelbe Schuppen von Achtzehnfach-Schwefelarsen zersetzt. BERZELIUS.

E. *Achtzehnfach-Schwefel-Arsen.* — 1. Man fällt die Lösung des halb-sauren Fünffach-Schwefelarsenkaliums durch Weingeist, destillirt vom Filtrat $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ des Weingeistes ab, und lässt zum Krystallisiren langsam erkalten. — 2. Noch mehr erhält man bei der Digestion von Operment mit einer weingeistigen Lösung der Kalischwefeleber. — Zarte blassgelbe glänzende Schuppen und Strahlen. BERZELIUS.

BERZELIUS.

As	75	20,66	20,61
18S	288	79,34	79,39
AsS ¹⁸	363	100,00	100,00

[704] F. *Schwefelarsen mit noch größerm Schwefelgehalt.* — Arsenige Säure kann mit jedem beliebigen Ueberschusse von Schwefel zusammengeschmolzen werden, und bildet damit, unter Entwicklung schwefliger Säure, ein bräunlichgelbes Schwefelarsen, welches beim Erkalten nach dem Schmelzen lange weich bleibt, und dessen Pulver

um so schöner gelb ist, je mehr es Arsen enthält. Beim Destilliren einer solchen Verbindung geht Schwefel über, welcher immer reicher an Arsen wird. BERZELIUS. Hierher gehört viel käuflicher Schwefel.

[G. *Schwefelarsensäure*. — AsO_3S^2 . — Wird Hydrothiongas rasch durch eine kalt gesättigte Lösung von zweifach-arsensaurem Kali geleitet, so scheidet sich zuerst Fünffach-Schwefelarsen aus und später setzt sich ein weisses Salz ab. Wenn man dieses sich einige Zeit hat absetzen lassen, wird etwas Kali hinzugefügt und von neuem Hydrothiongas hindurch geleitet, bis das Schwefelarsen eine graue Farbe annimmt. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit und Verdunsten im Vacuum erhält man weisse Krystalle, die durch Waschen mit Wasser von anhängendem Schwefelarsen gereinigt werden. Diese Krystalle sind schwefelarsensaures Kali. $\text{KO}, \text{AsO}_3\text{S}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (s. unten). Beim Vermischen der Lösung dieses Salzes mit einem Bleisalze entsteht ein weisser Niederschlag, der aber bald schwarz wird. Wird dieser Niederschlag in Wasser suspendirt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, und die Flüssigkeit filtrirt, so erhält man eine saure Flüssigkeit, durch welche Barytsalze nicht gefällt werden, die sich aber bald unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. — Die so gebildete Säure kann als Arsensäure betrachtet werden, in welcher 2 At. Sauerstoff mit Schwefel vertauscht sind. BOUQUET u. CLOEZ (N. Ann. Chim. Phys. 13, 44. J. Pharm. 7, 23. Ausz. Ann. Pharm. 56, 216). W.]

H. *Schwefelsaure arsenige Säure*. — Vitriolöl, mit Arsen erhitzt, liefert unter Entwicklung schwefliger Säure einen Rückstand, der durch Wasser milchig gefällt wird, und neben der arsenigen Säure keine Arsensäure hält. — 3 Th. kochendes Vitriolöl lösen 1 Th. arsenige Säure; hiervon krystallisirt beim Erkalten das Meiste heraus; hierauf lässt sich durch absoluten Weingeist noch ein Theil der arsenigen Säure fällen, doch bleibt etwas gelöst. Destillirt man die Lösung der arsenigen Säure in Vitriolöl, so geht dieses arsenfrei über, und die arsenige Säure bleibt, ohne irgend in Arsensäure verwandelt zu sein, zurück. A. VOGEL (J. pr. Chem. 4, 232). Nach WACKENRODER geht bei der Destillation ein Theil der arsenigen Säure mit über. Nach BUCHOLZ (Beitr. 1, 61) bleibt etwas Arsensäure zurück.

Arsen und Selen.

Selen-Arsen. — Schmelzendes Selen löst allmählig das Arsen zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren Masse auf; dieselbe kocht in der Rothglühhitze, wobei sich Selenarsen im Maximum zu entwickeln scheint; hierauf hört das Kochen auf, und beinahe erst in der Weissglühhitze geht die ganze Verbindung in Tropfen über, die zu einer braunschwarzen, glänzenden Masse von muschligen Bruche erstarren. BERZELIUS.

Arsen und Iod.

[A. *Einfach*. — Man übersättigt eine Lösung von Iod in Weingeist mit Arsenwasserstoffgas. Aus der farblosen Flüssigkeit setzt sich braunes pulvriges AsJ ab.

	Berechnung.		GÖPKL.
As	75	37,61	36,8
J	126	62,39	62,0
	201	100,00	98,8

(N. Br. Arch. 60, 129.) L.]

B. Dreifach-Iod-Arsen. — Das Arsenpulver verbindet sich mit Iodpulver bei sehr gelinder Erhitzung unter bedeutender Wärmeentwicklung. — 1. Man erhitzt ein feines Gemenge von 16 Th. Arsen und 100 Th. Iod bis zum Schmelzen. Die Verbindung hält überschüssiges Iod. **PLISSON.** — **THOMSON** erwärmt gellade 75,2 Th. (1 At.) Arsen mit 630 Th. (5 At.) Iod, und erhält dieselbe Verbindung, die er daher für Fünffach-Iod-Arsen ansieht. [Verflüchtigte sich beim Erwärmen ein Theil des Iods?] — 2. Man erhitzt ein Gemenge von Iod und überschüssigem Arsen in einer Retorte bis zur Sublimation oder Destillation. **PLISSON.** — **SERULLAS u. HOTTOT** destilliren 1 Th. Arsen mit 3 Th. Iod in einer Retorte. — **BETTE** sublimirt 1 Th. Arsen mit 3 Iod im Glaskolben, und lässt, da das Sublimat leicht wieder herunterfällt, den Kolben von Zeit zu Zeit erkalten, um das Sublimat herauszuklopfen; bei der Sublimation [705] in lufthaltigen Gefäßen mischt sich nach **BETTE** etwas arsenige Säure bei. — 3. Man erhitzt 3 Th. Arsenpulver mit 10 Th. Iod und mit Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Iod riecht, und nur noch blassgelb gefärbt ist, filtrirt vom ungelösten Arsen ab, und lässt in der Sonne zum Krystallisiren des Iodarsens verdunsten. Sind die Krystalle ziemlich trocken geworden, so schmelzt man sie in einem Kolben, um das noch anhängende Wasser zu verjagen. **PLISSON.** Löst man das zusammengeschmolzene Gemisch von 1 Th. Arsen und 3 Th. Iod in Wasser, und dampft das gelbrothe Filtrat im Wasserbade zur Trockne ab, so entwickeln sich dabei weisse und violette Dämpfe, und es bleibt ziegelrothes pulveriges Iodarsen, welches jedoch arsenige Säure beigemischt enthält, und sich an der Luft unter fortwährender Iodentwicklung braunroth färbt. **BETTE.** — 4. Man löst das durch Zusammenschmelzen erhaltene Gemisch in heissem Weingeist, filtrirt von der sich ausscheidenden arsenigen Säure ab, kühlt das gelbrothe Filtrat zum Krystallisiren ab, und trocknet die anschliessenden rothen Blättchen zwischen oft gewechseltem Fließpapier, bis sie nicht mehr nach Iod riechen. So erhält man die reine Verbindung; jedoch nur in geringer Menge; die schwarzbraune Mutterlauge, welche freies Hydriod enthält, setzt auch bei längerem Stehen nichts mehr ab. **BETTE.** [5. **GÖPEL** (*N. Br. Arch.* 60, 129) schmelzt 2 Th. Iod mit 1 Th. Arsen einige Zeit bei möglichst niedriger Temperatur, fügt nach dem Erkalten 16 Th. kalten Weingeist hinzu, decanthirt die Lösung vom rückständigen Arsen, leitet Arsenwasserstoff hinein, bis sie eine schwach weingelbe Farbe angenommen hat und dampft bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ein. **L.**]

[6. **MEURER** leitet reines (aus Arsenszink und Salzsäure bereitetes) Arsenwasserstoffgas *) durch eine frischbereitete Lösung von Iod in Weingeist, doch nur so lange, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Beim Verdunsten scheidet sich Dreifach-Iodarsen in Krystallen aus. (*Arch. Pharm.* (2) 52, 1.) **W.**] [Das Einleiten von Arsenwasserstoff darf nur so lange fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit schwach weingelb geworden ist, da sich sonst Einfach-Iodarsen ausscheidet. **GÖPEL.** **L.**]

Eigenschaften. Nach (1) ziegelrothe Masse von krystallischem Bruche, **PLISSON**; rothbraun, von violettem Bruche, **BETTE**; nach (3) kleine rothe Krystalle, die beim Trocknen dunkler werden, **PLISSON**; nach (2) und (4) hell ziegelrothe glänzende Blättchen, **BETTE**. Schmilzt beim Erhitzen und verdampft dann unter geringer Zersetzung in gelben

*) Eine Beimengung von Wasserstoffgas ist nicht schädlich. **GÖPEL** (*N. Br. Arch.* 60, 129). **L.**]

Dämpfen, sich zu Schuppen verdichtend. Geruchlos. PLISSON. Schmeckt etwas metallisch. THOMSON.

			P L I S S O N.			BETTE.
			2, a)	2, b)	3)	4)
As	75	16,56	15,9	15	16,4	17,40
3J	378	83,44	84,1	85	83,6	82,34
AsJ ³	453	100,00	100,0	100	100,0	99,74

Die Zahlen beziehen sich auf die Darstellungsweisen. 2, a ist durch Sublimation erhaltenes Iodarsen; 2, b ist dasselbe, nochmals sublimirt. Das Iodarsen 4) war schon $\frac{1}{2}$ Jahr alt, und hatte etwas Iod entwickelt.

Zersetzungen. 1. Bei der Sublimation zerfällt ein sehr kleiner Theil der Verbindung in freies Iod und Arsen, welches sich bei Luftzutritt in arsenige Säure verwandelt. PLISSON. Bei raschem Erhitzen bis zu 138° ist die Zersetzung vollständiger. THOMSON. — 2. In öfters geöffneten Gläsern aufbewahrt, verliert es in Monaten etwas Iod, ohne missfarbig zu werden. BETTE. — 3. Mit Salpetersäure abgedampft, lässt es sämmtliches Arsen als Arsensäure. PLISSON. — 4. Das Iodarsen zerfällt, mit wenig kaltem Wasser behandelt, in sich lösende saure Verbindung C und in sich abscheidende Schuppen der basischen Verbindung B. In wenig heissem [706] Wasser löst es sich zwar vollständig, zerfällt aber beim Einkochen auf dieselbe Weise. PLISSON.

Wässriges Dreifach-Iodarsen oder wässrige Hydriod-Arsenigsäure. — Das Iodarsen löst sich in größeren Mengen kalten Wassers vollständig entweder als solches, oder als Verbindung von Hydriod mit arseniger Säure. $\text{AsJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_3 + 3\text{HJ}$. Die gelbe Lösung röthet stark Lackmus. Sie bräunt sich nicht (gleich freiem Hydriod) an der Luft, und entwickelt daran kein Iod, und bläut daher nicht das darübergehängte Stärkemehlpapier, außer bei Zusatz von Salzsäure. Demnach ist das Hydriod, wenn sich solches in der Lösung befindet, von der arsenigen Säure gebunden. Beim Einkochen in der Retorte lässt sie Iodarsen zurück, und mit dem Wasserdampf verflüchtigt sich blofs etwas Iodarsen, aber weder freies Iod, noch freies Hydriod. — Bei freiwilligem Verdunsten dagegen zerfällt die Lösung in die basischen Schuppen B und in eine Mutterlauge, welche die saure Verbindung C enthält. — Alkalien entfärben die gelbe Lösung, Kali und stark überschüssiges Ammoniak ohne Niederschlag, Ammoniak in kleiner Menge unter starker Fällung von arseniger Säure. — Schwefel- und Salpeter-Säure fällen aus der Lösung Iod, Hydrothion fällt Dreifach-Schwefelarsen. Die Lösung fällt salpetersaures Wismuthoxyd braun, essigsaurer Bleioxyd gelb, schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak grün; nicht den salzsauren Kalk. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 39, 265; auch *Pogg.* 14, 608).

C. Arsenigsaurer Dreifach-Iodarsen. — Entsteht bei der Zersetzung des Dreifach-Iodarsens mit wenig Wasser. Bei Anwendung von kaltem Wasser scheidet es sich sogleich ab, bei Anwendung von heissem beim Erkalten. — Man sättigt heifses Wasser mit Iodarsen und lässt langsam erkalten. PLISSON. Um die Krystallschuppen von der anhängenden sauren Mutterlauge zu befreien, wäscht man sie mit wenig Wasser oder besser mit Weingeist, in welchem sie sich viel weniger lösen. SERULLAS u. HOTTOT. — Durch gelindes Erhitzen der erhaltenen weifsen Schuppen verwandelt man sie unter Austreibung des Wassers in ein gelbes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen ein Sublimat von Dreifach-Iodarsen mit wenig

arseniger Säure liefert, während die meiste arsenige Säure zurückbleibt. Dieselbe ist etwas grau, wohl von beigemengtem metallischen Arsen. **PLISSON.** Die mit Weingeist gut gewaschenen Schuppen entwickeln bei starkem Erhitzen neben Dreifach-Iodarsen viel metallisches Arsen, ohne allen violetten Dampf und ohne arsenige Säure. **SERULLAS u. HOTTOT.** [Das metallische Arsen ist vielleicht von der Anwendung des Weingeistes abzuleiten.] Selbst beim Erhitzen bis zur anfangenden Zersetzung hält die Verbindung etwas Wasser zurück. **SERULLAS.** — Die Schuppen sind groß, weiß, glänzend, luftbeständig. **PLISSON.** Nur wenn ihnen noch saure Mutterlauge anhängt, röthen sie sich an der Luft. **SERULLAS u. HOTTOT.** Sie halten Krystallwasser, welches sie auch im luftleeren Raume neben Chlorkalcium nicht verlieren. [707] Sie lassen sich daher auch betrachten als eine Verbindung von 3 At. Hydriod mit mehr als 1 At. arseniger Säure. — Die Schuppen lösen sich leichter in heissem als in kaltem Wasser und schießen daraus wieder an; aber bei jedesmaliger Krystallisation nimmt ihr Gehalt an Hydriod ab und der an arseniger Säure zu, so dass sich kein bestimmtes Mischungsverhältniss ausmitteln lässt. Nach sehr langem Auswaschen mit Weingeist halten die Schuppen bloß 1,25 Proc. Iod und 98,75 Proc. arsenige Säure. **PLISSON.** — Die wässrige Lösung der Schuppen verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Hydrothion und schwere Metallsalze, wie die Lösung des Dreifach-Iodarsens. **PLISSON.** Die Schuppen lösen sich wenig in kaltem Wasser, sehr wenig in Weingeist. **SERULLAS u. HOTTOT.**

D. Hydriodsaures Dreifach-Iodarsen oder saure Hydriod-Arsenigsäure. — Findet sich in der wässrigen Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung des Dreifach-Iodarsens durch wenig Wasser unter Abscheidung der Schuppen B erhalten wird. **PLISSON.** Die röthliche, sehr saure Flüssigkeit lässt sich durch wiederholte Destillation in freies Hydriod und in die Schuppen B zerlegen. **SERULLAS u. HOTTOT.**

E. Wässriges Fünffach-Iodarsen oder wässrige hydriodigsaure Arsenigsäure? — Die wässrige Lösung des Dreifach-Iodarsens löst viel Iod auf. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstend, setzt zuerst spitzige Oktaeder von Iod ab, dann die Schuppen B. **PLISSON.**

Ueber die Verhältnisse zwischen Arsen und Iod vgl. **PLISSON** (*J. Pharm.* 14, 46; — *Ann. Chim. Phys.* 39, 265; auch *Schw.* 55, 335; — *J. Pharm.* 14, 592). — **SERULLAS u. HOTTOT** (*J. Pharm.* 14, 49, 163, 165 u. 598). — **SERULLAS** (*Ann. Chim. Phys.* 38, 319; auch *Schw.* 55, 345). — **TODD THOMSON** (*Rept.* 67, 360). — **BETTE** (*Ann. Pharm.* 33, 349).

Arsen und Brom.

A. Dreifach-Bromarsen. — Arsen verbrennt, sobald es mit Brom in Berührung kommt, unter Entwicklung lebhaften Feuers und starker Dämpfe. — Man fügt zu Brom, welches sich in einer Retorte befindet, durch den Tubus trocknes gepulvertes Arsen in kleinen Antheilen, indem man jedesmal hinterher schüttelt, bis es aufhört, sich zu entzünden, und destillirt das Bromarsen vom überschüssigen Arsen ab. — Das Destillat krystallisirt beim Erkalten zu einer weißen strahligen Masse; dieselbe schmilzt zwischen 20 und 23° zu einer durchsichtigen blassgelben Flüssigkeit, kocht bei 220° und raucht im geschmolzenen Zustande nur schwach an der Luft. Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in eine Lösung von

wenig arseniger Säure in viel Hydrobrom und in die niederfallende Verbindung B. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 319; auch *Schw.* 55, 345).

[708] Berechnung nach SERULLAS.

As	75	24,18
3Br	235,2	75,82
AsBr ³	310,2	100,00

B. *Arsenigsaures Bromarsen*. — Fällt bei der Zersetzung des Bromarsens durch Wasser nieder. — Behält, auch bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt, Wasser zurück und liefert daher bei stärkerm Erhitzen neben Bromarsen und arseniger Säure zugleich Wasser; lässt sich daher auch als eine Verbindung von 3 At. Hydrobrom mit mehr als 1 At. arseniger Säure betrachten. Verliert, wiederholt mit wenig Wasser oder besser mit Weingeist gewaschen, welcher die arsenige Säure weniger löst, alles Brom in Gestalt von Hydrobrom, so dass arsenige Säure bleibt. SERULLAS.

Arsen und Chlor.

A. *Dreifach-Chlor-Arsen*. — *Arsenikbutter*, *ätzendes Arseniköl*. —

1. Arsenpulver verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase mit röthlichweißem Lichte, unter Bildung von weißen Dämpfen von Chlorarsen. — 2. Es entzieht in der Hitze dem Chlorquecksilber das Chlor.

Darstellung. 1. Man leitet trocknes Chlorgas in einen Vorstoß, welcher Arsenpulver hält, und dessen nach unten gekrümmter Schnabel in eine mit Eis umgebene Vorlage tritt. Das Destillat wird durch Rectification über Arsenpulver von allem überschüssig vorhandenen Chlor befreit. DUMAS. — 2. Man destillirt die gesättigte Lösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure mit Vitriolöl. J. DAVY. — 3. Man destillirt arsenige Säure mit Kochsalz und Vitriolöl. GM. — DUMAS erhitzt in einer Retorte 40 Gramm arsenige Säure mit 400 Gramm Vitriolöl auf 80 bis 100, und trägt durch den Tubus der Retorte nach und nach Stücke von geschmolzenem Kochsalz ein. Hierbei entwickelt sich wenig oder keine Salzsäure; zuerst geht trocknes Chlorarsen über, dann gewässertes, welches sich als eine besondere Schicht über das trockne lagert; dasselbe lässt sich durch nochmalige Destillation mit viel Vitriolöl in wasserfreies Chlorarsen verwandeln. — 4. Man destillirt bei gelinder Wärme 1 Th. Arsen mit 6 Th. Einfach-Chlorquecksilber.

Wasserhelle, ölarartige, sehr schwere Flüssigkeit; gefriert noch nicht bei — 29°. J. DAVY. — Siedpunct 132°; spec. Gew. des Dampfes 6,3006. DUMAS. Verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, weiße Nebel ausstoßend. J. DAVY. Höchst giftig.

J. DAVY.				Mfs. Sp. Gew.			
As	75	41,39	39,52	Arsendampf	1	10,3995 = $\frac{1}{4}$	2,5999
3 Cl	106,2	58,61	60,48	Chlorgas	6	14,7258 = $1\frac{1}{2}$	3,6814
AsCl ³	181,2	100,00	100,00	Chlorarsendampf	4	25,1253	1 6,2813

Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen und Kupfer überziehen sich im Chlorarsen mit Arsen, welche [709] Schicht die weitere Zersetzung hindert. FISCHER (*Pogg.* 9, 261). Auch Quecksilber zersetzt das Chlorarsen bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, ein

graubraunes Pulver bildend. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 337; auch *Pogg.* 9, 313).

Das Chlorarsen löst bei gelindem Erwärmen Phosphor auf, ohne dadurch leuchtend zu werden, und setzt ihn in der Kälte fast vollständig wieder ab. — Löst in der Wärme Schwefel fast in jedem Verhältnisse, der beim Erkalten größtentheils wieder niederfällt. — Absorbirt 10 Maafse Phosgengas, die sich beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser wieder entwickeln. — Löst Terpenthinöl, Olivenöl und Kolophonium. J. DAVY (*Schw.* 10, 332).

Gewässertes Dreifach-Chlorarsen oder dreifach-salzsäure arsenige Säure. — 1. Durch Vermischen von Chlorarsen mit wenig Wasser. $\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_3 + 3\text{HCl}$. — 2. Bei der Darstellung des Chlorarsens nach (3). — 3. Durch Auflösen der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure. — Wasserhelle schwere Flüssigkeit, nach DUMAS leichter und dickflüssiger, als Chlorarsen. — Zersetzt sich bei Zusatz von mehr Wasser, gleich dem trocknen Chlorarsen, in niederfallende arsenige Säure und in verdünnte Salzsäure, welche entweder Chlorarsen oder arsenige Säure in kleiner Menge gelöst enthält. Dieselbe Flüssigkeit erhält man beim Auflösen der arsenigen Säure in verdünnter Salzsäure. — Eine solche Lösung verdampft bei großem Ueberschuss von Salzsäure vollständig, ohne arsenige Säure zurückzulassen. DUPASQUIER. — Destillirt man daher Salzsäure, welche etwas arsenige Säure gelöst enthält, so ist das Destillat arsenhaltig. Eben so geht bei der Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure, welche etwas arsenige Säure hält, eine arsenhaltige Salzsäure über. DUPASQUIER (*J. Pharm.* 27, 717).

Leitet man trocknes Chlorgas in großem Ueberschuss zu Arsenpulver, so bildet sich zwar vorzüglich Dreifach-Chlorarsen; aber zuletzt entsteht etwas weiße krystallische Materie, die vielleicht Fünffach-Chlorarsen ist. DUMAS. Diese kleinen Krystalle sind arsenige Säure, von etwas Feuchtigkeit im Chlorgase herrührend, und entstehen fast gar nicht, wenn die Chlorcalciumröhre, durch welche das Chlorgas getrocknet wird, sehr lang ist. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 524). — Destillirt man Kochsalz mit arsensaurem Kali und einem großen Ueberschuss von Vitriolöl, so erhält man unter Freiwerden von viel Chlorgas nichts als Dreifach-Chlorarsen, LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 11, 149); eben so bei Anwendung von Arsensäure, statt des arsensauren Kali's. H. ROSE (*Pogg.* 52, 64), CAPITAINE. Auch bei Behandlung des Arsens mit überschüssigem Chlor erhielt H. ROSE bloß Dreifach-Chlorarsen.

B. Chorschwefel-Chlorarsen. — Ganze Stücke Dreifach-Schwefelarsen, dem trocknen Chlorgas dargeboten, zerfließen unter starker Wärmeentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich nicht weiter mit Chlor übersättigen lässt. — Sie löst sich völlig in verdünnter Salpetersäure, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, als Schwefel-, Salz- [710] und arsenige Säure. Mit Wasser gibt sie eine Lösung, welche Salz-, Schwefel-, unterschweflige und arsenige Säure hält; die unterschweflige zerfällt dann bald in schweflige Säure und niederfallenden Schwefel. Die Lösung in wässrigem Ammoniak ist durch Schwefel milchig getrübt, und hält auch unterschweflige Säure. H. ROSE (*Pogg.* 42, 536.)

H. ROSE.

As	75	22,36	
3S	48	14,31	13,98
6Cl	212,4	63,33	63,10
$\text{AsCl}_3 + 3\text{SCl}$	335,4	100,00	

Aehnlich verhält sich Zweifach-Schwefelarsen, welches mit weniger Chlor eine gelbliche, mit mehr eine braune Flüssigkeit bildet. H. ROSE.

Arsen und Fluor.

Dreifach-Fluorarsen. — Man erhitzt 1 Th. geglühtes Flussspathpulver mit 1 Th. arseniger Säure und 3 Th. Vitriolöl in einer bleiernen Retorte bis zum Sieden. — Wasserhelle, dünne Flüssigkeit, von 2,73 spec. Gewicht. Siedet bei 63° ; raucht schon in der Kälte sehr stark an der Luft; riecht dem Fluorsilicium ähnlich, gar nicht knoblauchartig; röthet darübergehaltenes Lackmuspapier nur dann, wenn nicht alle Feuchtigkeit abgehalten ist. UNVERDORBEN. — Das Fluorarsen ist sehr flüchtig. Das spec. Gew. des Dampfes ist wenigstens 4mal so groß, als das der Luft. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, obgleich sich hier fast augenblicklich verflüchtigend, und dabei, gleich Aether, Kälte erzeugend, bewirkt Entzündung und langwierige Vereiterung der Stelle, wie durch Verbrennung; auch der Dampf macht unter den Nägeln denselben Schmerz, wie Flusssäure. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 434).

UNVERDORBEN.

As	75	57,21	59,28
3F	56,1	42,79	40,72
AsF ₃	131,1	100,00	100,00

Greift Zink, Zinn und kohlensauen Kalk kaum merklich an; Glas vorzüglich nur, wenn Feuchtigkeit hinzutritt. Lässt sich daher einige Zeit in Glas aufbewahren, worin es nur langsam Fluorsiliciumgas entwickelt; lässt sich in Glas unzersetzt verdampfen, aber nicht auf Glas an der freien Luft, weil deren Wasser bewirkt, dass arsenige Säure zurückbleibt. Lässt sich mit Weingeist, Aether und, schwieriger, mit flüchtigen und fetten Oelen, unter mehr oder weniger Zersetzung, mischen. Mit Ammoniak verbindbar. — Mischt sich mit Wasser, unter einer Temperaturerhöhung von 3° , zu einer klaren Flüssigkeit, welche Zink und Zinn kaum angreift, aber sich in Glasgefäßen unter Lösung von Kieselerde und Fällung von arseniger Säure zersetzt. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 23; — *Pogg.* 7, 316).

[711]

Arsen und Stickstoff.

A. Arsenigsäures Ammoniak. — *Flüchtige Arsenikleber, Arsenik-salmiak.* — Gepulverte durchsichtige arsenige Säure erhitzt sich mit wässrigem Ammoniak. GUIBOUT. — Uebergießt man gepulverte arsenige Säure mit wässrigem Ammoniak, so bildet sich eine saure Verbindung b als zäher krystallischer Bodensatz, und darüber eine Flüssigkeit, welche eine mehr basische Verbindung a enthält. FISCHER.

a. *Halb.* — Die obige Lösung, der Luft dargeboten, verliert das Ammoniak und setzt arsenige Säure ab. FISCHER. — Arsenige Säure löst sich in erhitztem Ammoniak reichlich auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in Oktaedern, die kein Ammoniak halten, wieder ab. BERZELIUS. Auch beim Abdampfen der Lösung erhielt LASSONNE (*Crell chem. J.* 5, 80) viele kleine Krystalle [wohl bloß aus arseniger Säure bestehend]. [STEIN erhielt daraus kleine Krystalle, welche, mit Alkohol gewaschen, $2(\text{NH}^3\text{HO})$, AsO^3 waren und an der Luft schnell den Ammoniakgehalt verloren.

		Berechnung.		STEIN.
AsO ³	1	99	65,56	65,15
NH ³ ,HO	2	52	34,44	34,85
2(NH ³ ,HO),AsO ³		151	100,00	100,00 L.]

b. *Saures*. — Die sich absetzende zähe Masse. Erwärmt und schüttelt man sie mit der darüberstehenden Lösung von a bis zur Lösung, so schießt das Salz b bei sehr langsamem Verdunsten in rhombischen Säulen an. Das Salz b verwandelt sich an der Luft ebenfalls in arsenige Säure. Es löst sich in Wasser, schwieriger in einem großen Ueberschuss von Ammoniak. Die wässrige Lösung ist sehr empfindlich für Kupfer- und Silber-Salze; wenig Weingeist fällt aus ihr arsenige Säure, viel Weingeist lässt sie klar. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, 236). [Nach PASTRUM besteht die krystallische Masse, die man erhält, wenn man starkes Ammoniak auf arsenige Säure gießt, aus NH³O,AsO³. Die Krystalle sind schiefe rechteckige Säulen, an denen 2 Seitenkanten abgestumpft sind, so dass sie das Ansehen von sechsseitigen Tafeln haben. Dies Salz bleibt nur in Berührung mit der ammoniakalischen Lösung unverändert; wird es herausgenommen oder in Wasser gelöst, so verliert es bald Ammoniak. Die wässrige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von 2 AgO,AsO³ und die darüberstehende Flüssigkeit reagirt sauer. W.]

B. *Arsensaures Ammoniak*. — a. *Drittel*. — Die concentrirte Lösung von b, mit Ammoniak versetzt, gesteht zu einem Magma von a, welches schwieriger löslich ist; aber an der Luft schnell durch Verlust von Ammoniak wieder in b übergeht. MITSCHERLICH.

b. *Halb*. — Man fügt zu concentrirter wässriger Arsensäure so lange Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, und löst diesen durch Erwärmen auf, worauf die sich selbst überlassene Flüssigkeit nach einiger Zeit schöne Krystalle liefert. Entstehen sogleich beim Erkalten Krystalle, so sind diese Salz a, welches jedoch an der Luft schnell zu b wird. MITSCHERLICH. — X-System und Form des halb-arsensauren Ammoniaks kommen ganz mit denen des halb-phosphorsauren Ammoniaks überein. Also Fig. 91, 93, 94 u. 95; nur mit folgenden kleinen Winkelverschiedenheiten: i: Axe = 113° 30½'; i: u = 105° 46'; i: f = 70° 54'; u: u' = 85° 54'; f: Axe = 137° 23½' u. s. f. MITSCHERLICH. — Färbt Veilchensaft grün; gibt beim Erhitzen Ammoniak, Wasser, sublimirtes Arsen und Stickgas. SCHEEL. Verwittert an der Luft, die Hälfte seines Ammoniaks (kein Wasser) verlierend und sich in c verwandelnd. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.		MITSCHERLICH.	
2NH ³	34	19,32	+ Aq	34,7
AsO ³	115	65,34		65,3
3HO	27	15,34		
2NH ³ ,HO,AsO ³ + 2Aq	176	100,00		100,0

[712] c. *Einfach*. — Man übersättigt Ammoniak mit wässriger Arsensäure und dampft ab. Das von MACQUER durch gelindes Erhitzen von arseniger Säure mit salpetersaurem Ammoniak erhaltene Salz ist auch wohl einfach-saures. — Große Krystalle, ganz von der Form des einfach-phosphorsauren Ammoniaks (Fig. 23 u. 30, mit denselben Winkeln). MITSCHERLICH. Reagirt sehr sauer. Gibt beim Erhitzen Wasser, Arsen, arsenige Säure und Stickgas, und kein Ammoniak. BERZELIUS. Sehr leicht in Wasser löslich und zerfließlich.

	Krystallisirt.		MITSCHERLICH.	
NH ³	17	10,69	+ Aq	27,78
AsO ³	115	72,33		72,22
3HO	27	16,98		
NH ³ ,2HO,AsO ³ + Aq	159	100,00		100,00

C. *Zweifach-Schwefelarsenammonium*. — *Zweifach-Schwefelarsen-Hydrothionammoniak*, *Ammonium-Hyposulfarsenit*. — Setzt sich beim längeren Aufbewahren einer concentrirten Lösung des halb-sauren Dreifach-Schwefelarsenammoniums an die Wandungen der verschlossenen Flasche in kleinen, dunkelbraunen, zu einer Rinde vereinigten Körnern ab. Entwickelt bei der Destillation [Hydrothion-?] Ammoniak und lässt Realgar. Absorbirt Ammoniakgas, sich heller färbend, verliert es aber wieder an der Luft. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsen-Ammoniak*. — Fein zertheiltes Dreifach-Schwefelarsen absorbirt langsam das Ammoniakgas, ohne sein Aussehen zu ändern, BERZELIUS, und ist erst in 3 Wochen damit gesättigt, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 264). Die Verbindung verliert das Ammoniak schnell an der Luft. Wasser zieht daraus wenig arsenigsaures Ammoniak und Dreifach-Schwefelarsenammonium aus. BERZELIUS.

Mit Ammoniak gesättigt.		BINEAU.	
NH ³	17	6,46	6,5
2 AsS ³	246	93,54	93,5
NH ³ ,2AsS ³	263	100,00	100,0

E. *Dreifach-Schwefelarsenammonium*. — *Dreifach-Schwefelarsen-Hydrothionammoniak*, *Ammonium-Sulfarsenit*. — a. *Drittel-saures*. — 3NH⁴S,AsS³. — Man mischt die Lösung des Operments in überschüssigem Hydrothion-Ammoniak mit Weingeist, und wäscht die sich abscheidenden Krystalle mit Weingeist. — Weiße, leichte, federähnliche Krystalle, welche an der Luft gelb werden, Hydrothion-Ammoniak verlieren, und Operment mit einer Spur Hydrothion-Ammoniak lassen. BERZELIUS.

b. *Halb-saures*. — 2NH⁴S,AsS³. — 1. Man löst Operment in Hydrothion-Ammoniak. — 2. Durch Auflösen von Operment in reinem oder erhittem kohlensauren Ammoniak, oder 3. von arseniger Säure in Doppelt-Hydrothion-Ammoniak erhält man dieselbe Lösung, jedoch zugleich freies Ammoniak haltend. — Die nach (1) erhaltene Auflösung lässt beim freiwilligen Verdunsten ein [713] braunes pulveriges Gemenge von Fünffach-Schwefelarsen und einer niederern Schwefelungsstufe; die nach (2) erhaltene lässt einen brandgelben Rückstand. Weingeist schlägt aus der Lösung einen weißen, krystallischen Stoff nieder, der nach einigen Augenblicken braun wird; ist sie jedoch mit überschüssigem Doppelt-Hydrothionammoniak versetzt, so erfolgt nach vorausgegangener milder Trübung die Abscheidung der Verbindung a. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsen-Ammoniak*. — *Sulfarseniat von Ammoniak*. — Fünffach-Schwefelarsen verschluckt das Ammoniakgas, und verwandelt sich in eine blassgelbe Materie, an der Luft das Ammoniak in einigen Stunden völlig verlierend, zuvor aber in Wasser löslich, aus dem allmählig ein rothgelbes Pulver niederfällt. BERZELIUS.

G. *Fünffach-Schwefelarsenammonium*. — *Ammonium-Sulfarseniat*. — a. *Drittel-saures*. — 3NH⁴S,AsS³. — Man versetzt die Lösung von Fünffach-Schwefelarsen in überschüssigem Zweifach-Hydrothionammoniak bei gelinder Wärme mit heissem Weingeist und schüttelt; beim Erkalten schießt a in farblosen, nach dem Auswaschen mit Weingeist und Auspressen ziemlich luftbeständigen, sich jedoch

meistens oberflächlich gelb färbenden Säulen an, welche bei der Destillation schmelzen, etwas Wasser und dann, unter Rücklassung von Dreifach-Schwefelarsen, eine gelbe Flüssigkeit entwickeln, welche Schwefelammonium mit überschüssigem Schwefel enthält. $3\text{NH}_4\text{S}, \text{AsS}^5 = 3\text{NH}_4\text{S} + 2\text{S} + \text{AsS}^3$.

b. *Halb-sauer*. — Durch Auflösen des Fünffach-Schwefelarsens in Hydrothionammoniak. Die Lösung trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer zähen, klebrigen, rothgelben Masse ein, welche sich ohne Zersetzung nicht völlig trocknen lässt. Verhält sich bei der Destillation, wie a; die übergelbende gelbe Flüssigkeit hält Zweifach-Schwefelammonium. $2\text{NH}_4\text{S}, \text{AsS}^5 = 2(\text{NH}_4\text{S}^2) + \text{AsS}^3$.

c. *Einfach*. — $\text{NH}_4\text{S}, \text{AsS}^5$. — Bleibt bei der Darstellung von a in der weingeistigen Flüssigkeit.

d. *Zweifach-saures*. — $\text{NH}_4\text{S}, 12\text{AsS}^5$. — Die wässrige Lösung von a oder b in einer Retorte gekocht, entwickelt Zweifach-Hydrothionammoniak, färbt sich satt brandgelb und setzt beim Erkalten die Verbindung als ein gelbes Pulver ab. BERZELIUS.

H. *Chlorarsen-Ammoniak*. — Das Chlorarsen absorbiert das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung, ein weißes Pulver bildend. PERSOZ (*Ann. Chim.* 44, 320); H. ROSE (*Pogg.* 52, 62). — Das Pulver löst sich allmählig in Wasser. Hierbei könnte salzsaures und einfach-arsenigsaures Ammoniak entstehen. $4\text{NH}_3, \text{AsCl}^3 + 3\text{HO} = 3(\text{NH}_3, \text{HCl}) + \text{NH}_3, \text{AsO}^3$. Aber die Lösung hält das Ammoniak [714] in einer eigenthümlichen Verbindung, denn es wird durch Zweifach-Chlorplatin nur theilweise gefällt. H. ROSE. — Die in der Hitze gesättigte wässrige Lösung gibt beim Abdampfen weisse Salzrinden, welche, sorgfältig ausgewaschen, Ammoniak, Chlor und Arsen halten. Kocht man das weisse Pulver mit Weingeist aus, so setzen sich aus der Lösung durchsichtige Würfel ab, welche zwar dieselben Bestandtheile halten, wie das Pulver, aber leichter in Wasser löslich sind. Vitriolöl entzieht dem Pulver das Ammoniak, und entwickelt das Chlorarsen. LIEBIG u. WÜHLER (*Ann. Pharm.* 11, 149).

			H. ROSE.	PERSOZ.
4 NH ³	68	27,29	24,52	15,92
As	75	30,09	31,16	} 84,08
3 Cl	106,2	42,62	44,02	
4 NH ³ , AsCl ³	249,2	100,00	100,00	100,00

[Nach PASTEUR (*J. Pharm.* 13, 395) besteht die weisse durch Einwirkung von Ammoniak auf Dreifach-Chlorarsen entstehende Masse aus Chlorarsenimid, Chlorammonium und Ammoniak $2(\text{ClAsNH}) \cdot 4(\text{NH}^3\text{Cl}) + \text{NH}^3$. Beim Erhitzen entwickelt sie zuerst Ammoniak, dann sublimirt sie unzersezt und gibt zuletzt ein Sublimat von Salmiak. Kochendes Wasser zersetzt sie in Salmiak, arsenige Saure und Ammoniak. Mit kaltem Wasser erhitzt sie sich und entwickelt Ammoniak: die Lösung gibt beim Verdunsten einen Niederschlag, der aus kleinen sechseckigen Tafeln besteht, welche 13,4 Proc. Chlor, 58,1 Arsen, 5,3 Stickstoff und 2,3 Wasserstoff enthalten, entsprechend der Formel $\text{ClAs}^2\text{NH}^3\text{O}^7$. Die Entstehung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch: $2(\text{ClAsNH}) + 7\text{HO} = \text{ClAs}^2\text{NH}^3\text{O}^7 + \text{NH}^3\text{Cl}$. — Wird von starkem Ammoniak in einfach arsenigsaures Ammoniak verwandelt. W.]

I. *Fluorarsen-Ammoniak*. — Fluorarsen verdichtet schnell das Ammoniakgas, weisse Nebel erzeugend; es entwickelt aus kohlensaurem Ammoniak schnell die Kohlensäure. In beiden Fällen bildet sich eine

weiße, zerreibliche Masse, ohne Zersetzung sublimirbar. Sie löst sich in wenig kochendem Wasser ohne Zersetzung, und krystallisirt beim Erkalten zum Theil wieder heraus; beim Abdampfen der in viel Wasser gelösten Verbindung wird das Glasgefäß angegriffen, und ein Theil der Verbindung zersetzt sich, während der andere unzersetzt verdampft. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 24).

			UNVERDORBEN.
3NH^3	51	28,01	27,54
AsF^3	131,1	71,99	72,46
$3\text{NH}^3, \text{AsF}^3$	182,1	100,00	100,00

Arsen und Kalium.

A. *Arsen-Kalium*. — 1. 3 Maafse Arsenpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafs Kalium unter starker Feuerentwicklung. GAY-LUSSAC u. THENARD; H. DAVY. — 2. Kalium, in Arsenwasserstoffgas erhitzt, nimmt das Arsen in sich, und macht daraus 2mal soviel Wasserstoffgas frei, als es Wasserstoffgas aus dem Wasser entwickelt haben würde. GAY-LUSSAC u. THENARD. Hiernach bildet sich K^3As . — 3. Führt Arsen im Kreise der Volta'schen Säule die — Elektrizität in Kalihydrat über, so bildet es eine dunkelgraue metallische Legirung, welche in Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt und braunes pulveriges Wasserstoffarsen absetzt. H. DAVY. — Kastanienbraun, nicht metallglänzend. — Entwickelt mit Wasser halb soviel Maafse Arsenwasserstoffgas, als das darin enthaltene Kalium Wasserstoffgas entwickelt haben würde; zugleich bildet sich Wasserstoffarsen. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Schmelzt man 100 Th. (3 At.) Kalium mit 64 Th. [715] (1 At.) Arsen in einer Glasröhre, die in eine enge Spitze ausgezogen ist, durch anhaltendes Glühen zusammen, und behandelt die Masse mit Wasser, so entwickelt sich ungefähr $\frac{1}{8}$ des Wasserstoffgases, welches das reine Kalium aus Wasser entwickelt haben würde, für sich [wohl weil nicht alles Kalium sich mit dem Arsen vereinigt hatte]. $\frac{6}{8}$ entwickeln sich als Arsenwasserstoffgas und $\frac{1}{8}$ des Wasserstoffs bleibt, mit Arsen zu Wasserstoffarsen verbunden, zurück. SOUBIRAN (*J. Pharm.* 16, 353). — Beim Erhitzen von 1 Th. Arsen mit 3 Th. wässrigem Kali bis zur Trockne und zum anfangenden Glühen entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bleibt eine dunkelbraune, aufgeschwollene [Arsenkallium haltende] Masse, welche sich mit Wasser, unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas, erhitzt. GEHLEN.

B. *Arsenigsaurer Kali*. — *Fixe Arsenikleber*. — Arsenige Säure löst sich leicht in wässrigem Kali; aus wässrigem kohlensauren Kali treibt sie erst beim Erhitzen und nur langsam die Kohlensäure aus. — In der Hitze mit arseniger Säure gesättigte Kalilauge setzt beim Erkalten etwas arsenige Säure ab; die abgegossene gelbliche, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit lässt beim Verdunsten eine gummiartige Masse. Diese, stärker erhitzt, bläht sich stark auf, entwickelt wenig Wasser, kommt in ruhigen Fluss und entwickelt bei starkem Glühen etwas arsenige Säure. Die erkaltete Masse erscheint schmelzartig, und löst sich sehr schwer in Wasser, selbst in heißem, und ein kleiner Theil des arsenigsauren Kali's zeigt sich in arsensaures verwandelt. SIMON (*Pogg.* 40, 442).

[a. *Halb*. — $2\text{K}_2\text{O}, \text{AsO}^3$. — Man behandelt das Salz e mit überschüssigem Kali und fällt mit Weingeist. Gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von $2\text{AgO}, \text{AsO}^3$. Die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral. PASTEUR.

b. *Einfach.* — $\text{K}_2\text{O}, \text{AsO}_3$. — Man kocht c einige Stunden lang mit kohlensaurem Kali, wobei Kohlensäure entweicht und ein Salz zurückbleibt, das in Weingeist sich nur langsam auflöst und nach wiederholtem Waschen mit Weingeist eine syrupartige Masse bildet, welche einfach-arsenigsaures Kali ist. PASTEUR. — FILHOI. konnte dieses Salz nicht rein erhalten.

c. *Zweifach.* — $\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{AsO}_3 + \text{Aq.}$ — Ueberschüssige arsenige Säure gibt mit kalter Kalilauge eine ölarartige alkalische Flüssigkeit, die nicht krystallisirt, mit salpetersaurem Silber aber einen gelben Niederschlag von neutralem arsenigsaurem Silberoxyd gibt, gemengt mit freier arseniger Säure, während die darüber stehende Flüssigkeit saure Reaction zeigt, woraus folgt, dass die Lösung ein saures Salz enthalten muss. Diese Verbindung erhält man beim Vermischen der ölarartigen Lösung mit Weingeist, wodurch sie dick und trübe wird und nach einigen Tagen an den Wänden des Gefäßes schöne Krystalle in Gestalt gerader rechteckiger Säulen absetzt, welche die oben angegebene Zusammensetzung haben. Bei 100° verlieren sie 1 At. Wasser. PASTEUR. **W.**

C. *Arsensaures Kali.* — a. *Drittel.* — $3\text{K}_2\text{O}, \text{AsO}_3$. — 1 At. halb-arsensaures Kali, mit überschüssigem kohlensaurem Kali geglüht, entwickelt 1 At. Kohlensäure. MITSCHERLICH. Wässrige Arsensäure, mit Kali übersättigt, krystallisirt beim Abdampfen fast völlig in kleinen, sehr zerfließlichen Nadeln. GRAHAM (*Pogg.* 32, 47).

b. *Halb.* — $2\text{K}_2\text{O}, \text{AsO}_3$. — Man versetzt wässrige Arsensäure mit kohlensaurem Kali, so lange, als Aufbrausen erfolgt. Färbt den Veilchensaft grün, krystallisirt nicht, schmilzt in der Hitze zu einem weissen Glase, zerfließt an der Luft. SCHEELÉ.

c. *Einfach.* — $\text{K}_2\text{O}, \text{AsO}_3$. — MACQUER's arsenikalisches Mittelsalz. — 1. Man lässt gleiche Theile arsenige Säure und Salpeter verpuffen, löst die Masse in Wasser und lässt krystallisiren. MACQUER, GLASER (*Mag. Pharm.* 15, 132). — 2. Man versetzt wässriges kohlensaures Kali mit so viel Arsensäure, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier röthet, diese Röthung aber beim Trocknen verschwindet, und dampft ab. MITSCHERLICH. Dampft man ein für Pflanzenfarben neutrales Gemisch von wässrigem Kali und Arsensäure ab, so krystallisirt einfach-saures Salz, während alkalisch reagirendes halb-saures gelöst bleibt. MITSCHERLICH. — Krystallisirt in denselben Formen und genau mit denselben Winkeln, wie das einfach-phosphorsaure Ammoniak und Kali, und wie das einfach-arsensaure Ammoniak (*Fig.* 23 u. 30). [716] MITSCHERLICH. Fester als das Natronsalz; von 2,638 spec. Gew.; schmeckt salpeterähnlich. THOMSON (*Ann. Phil.* 15, 85). Die dem Lackmuspapier durch die Auflösung dieses Salzes mitgetheilte Röthung verschwindet beim Trocknen. MITSCHERLICH.

MITSCHER- Trocken. LICH.					Krystallisir.	THOM- SON.	MITSCHER- LICH.
KO	47,2	29,1	29,2	KO	47,2	26,19	27,07
AsO ⁵	115	70,9	70,6	AsO ⁵	115	63,82	65,43
				2HO	18	9,99	7,50
KO,AsO ⁵	162,2	100,0	99,8	KO,2HO,AsO ⁵	180,2	100,00	100,00

Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren auch bei 288° nur wenig Wasser; schmelzen in der Rothglühhitze, unter Verlust von Wasser, zu einer blassgelben, sehr dünnen Flüssigkeit, welche beim Erstarren weiß

und undurchsichtig wird und nach allen Richtungen zerspringt. THOMSON. Die Krystalle lösen sich in 5,3 Wasser von 6°, eine Lösung bildend von 1,1134 spec. Gewicht; sie lösen sich in viel weniger heißem Wasser, nicht in Weingeist. THOMSON. Die wässrige Lösung fällt nicht die Salze der erdigen Alkalien und der Erden. MITSCHERLICH.

D. *Zweifach-Schwefelarsenkalium*. — a. *Drittel-saures*. — $3\text{KS}, \text{AsS}^2$. — Man kocht Operment mit mäßig concentrirtem kohlensauren Kali, filtrirt kochendheiß, und wäscht die im farblosen Filtrate in 12 Stunden entstehenden braunrothen Flocken von b auf einem Filter zuerst mit wenig kaltem Wasser aus, bis sie gallertartig aufzuschwellen und sich zu lösen anfangen; dann behandelt man sie mit mehr Wasser und dampft das erhaltene dunkelrothe Filtrat ab. (Auf dem Filter bleibt die Verbindung c.) — Durchscheinende, rothe Masse. — Diese bildet mit Wasser eine rothgelbe, in Masse dunkelrothe Lösung, welche beim Abdampfen, vor dem Eintrocknen, gelatinirt. Wohl durch beigemischtes Fünffach-Schwefelarsenkalium, welches das Zweifach-Schwefelarsenkalium aus dem Wasser verdrängt.

b. *Halb-saures*. — $2\text{KS}, \text{AsS}^2$. — Die bei der Bereitung von a niederfallenden braunrothen Flocken.

c. *Einfach-saures*. — KS, AsS^2 . — Das bei der Bereitung von a auf dem Filter Bleibende. — Dunkelbraunes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches in der Hitze, ohne etwas zu entwickeln, leicht schmilzt, und dann beim Erkalten zu einer durchscheinenden, dunkelrothen Masse gesteht, und welches sich in Kali mit denselben Erscheinungen löst, wie Realgar. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelarsenkalium*. — a. *Drittel-saures*. — $3\text{KS}, \text{AsS}^3$. — Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von b mit Weingeist als ein anfangs farbloser, jedoch bald dunkelbraun werdender und Sechstel-Schwefelarsen absetzender Syrup nieder.

b. *Halb-saures*. — $2\text{KS}, \text{AsS}^3$. — Man schmelzt halb-saures [717] Fünffach-Schwefelarsenkalium in einer Retorte bis zur Entwicklung des überschüssigen Schwefels. — Im geschmolzenen Zustande dunkelgefärbte, nach dem Erkalten gelbe Masse, die sich beim Behandeln mit wenig Wasser in niederfallendes Zweifach-Schwefelarsenkalium und in sich lösendes drittel-saures Fünffach-Schwefelarsenkalium verwandelt.

c. *Einfach-saures*. — KS, AsS^3 . — Man sättigt wässriges Einfach- oder Zweifach-Hydrothionkali in der Kälte mit Operment. — Wird, mit arsenigsaurem Kali gemischt, erhalten durch Auflösen von Operment in reinem oder kohlensaurem Kali, oder von arseniger Säure in Zweifach-Hydrothionkali (II, 688). — Die Auflösung, selbst, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, trübt sich unter Absatz eines braunen Pulvers von Zweifach-Schwefelarsenkalium. Die in der Kälte mit Operment gesättigte Lösung, mit mehr, auf nassem Wege bereitetem, Operment erwärmt, verwandelt dasselbe in Realgar unter gleichzeitiger Bildung von Fünffach-Schwefelkalium.

d. *Uebersaures*. — Man erhitzt kohlensaures Kali in einer Retorte mit überschüssigem Operment, bis der Theil des letzteren, der minder fest gehalten wird, verjagt ist. Aus dieser Verbindung zieht Wasser die Verbindung c, während eine rothe Verbindung, die noch mehr mit

Operment überladen ist und durch Ammoniak gelöst werden kann, neben etwas, nicht in Ammoniak löslichem, Zweifach-Schwefelarsenkalium zurückbleibt. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsenkalium*. — a. *Drittel-saures*. — $3\text{KS}, \text{AsS}^5$. — Die wässrige Lösung von b, mit Weingeist gemischt, wird milchig, und setzt eine concentrirte Lösung von a als eine öltartige Flüssigkeit ab, welche, bei gelinder Wärme eingetrocknet, eine strahlige, zerfließliche Masse lässt.

b. *Halb-saures*. — $2\text{KS}, \text{AsS}^5$. — Man sättigt wässriges halb-arsensaures Kali mit Hydrothion und dampft die Flüssigkeit im luft-leeren Raume ab. — Es bleibt eine zähe, gelbliche, etwas krystallische Masse, die nicht ganz austrocknet, und an der Luft erst flüssig wird, dann zu einer krystallischen Masse, welche rhombische Tafeln enthält, gestellt.

c. *Einfach-saures*. — KS, AsS^5 . — 1. Beim Vermischen der Lösung von b mit Weingeist fällt a nieder, und c bleibt gelöst. — Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen und setzt Krystalle von Ach-zehnfach-Schwefelarsen ab. — 2. Wässriges Hydrothion-Kali löst bei gewöhnlicher Temperatur zwar mehr als $\frac{1}{2}$, aber weniger als 1 At. Fünf-fach-Schwefelarsen auf; die Lösung, an der Luft verdunstend, bedeckt sich zuerst mit einer Schwefelhaut, und setzt dann eine rothe Rinde ab, und geht durch diesen Verlust von [718] Schwefelarsen in die halb-saure Verbindung b über, welche erst zu einem steifen Syrup, dann zu einer citrongelben Masse eintrocknet. BERZELIUS.

d. *Zwölffach-saures*. — $\text{Ks}, 12\text{AsS}^5$. — Fällt beim Zersetzen der Lösung von b durch Kohlensäure nieder; dessgleichen beim Hin-durchleiten von Hydrothiongase durch einfach-arsensaures Kali. — Gelbes Pulver, welches 2,9 Schwefelkalium auf 97,1 Fünffach-Schwefelarsen hält. BERZELIUS.

[G. *Schwefelarsensaures Kali*. — *Darstellung* (s. II, 693). Krystal-lisirt in kleinen verlängerten, oft 1 bis 2 Centim. langen Säulen; in Wasser wenig löslich. Das trockne Salz hält sich an der Luft, verliert bei 170° alles Wasser, ohne zu schmelzen. Schmilzt über der Weingeistlampe und gibt zuerst Schwefelarsen und dann metallisches Arsen.

	Krystallisirt.		Bouquet u. Cloez.
As	75,0	38,26	38,02
2 S	32,0	16,37	16,10
3 O	24,0	12,21	12,43
KO	47,2	24,01	23,69
2 HO	18,0	9,15	9,50
$\text{KO}, \text{AsO}^3\text{S}^2 + 2\text{Aq}$	196,2	100,00	99,74

Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen schnell, indem Hydrothion entweicht und Schwefel sich ausscheidet. Wird jetzt Salzsäure hinzugefügt, so erhält man einen Niederschlag von Schwefelarsen. — In der Lösung des unzersetzten Salzes wird durch Salzsäure nichts als Schwefel gefällt; die Zersetzung ist vollständig und die Lösung enthält arsenige Säure. — Bleisalze geben in der Lösung einen weissen Niederschlag, der bald schwarz wird. BOUQUET u. CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 44. Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 216.) W.]

H. *Arsenigaures Iodkalium*. — Fällt nieder beim Vermischen

wässriger Lösungen von Iodkalium und arseniger Säure, oder von Iodkalium und arsenigsaurem Kali. Im erstern Falle wird die arsenige Säure vollständig gefällt; im letztern bleibt ein Theil, mit überschüssigem Kali verbunden, in der Lösung; fügt man zu arsenigsaurem Kali (durch Kochen von arseniger Säure mit wässrigem kohlensauren Kali und Abkühlen erhalten) so viel Essigsäure, dass die Lösung nicht mehr Curcuma röthet, und fügt dann Iodkalium hinzu, so reißt dieses so viel arsenige Säure nieder, dass die alkalische Reaction wieder eintritt. — Nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen erhält man ein weißes Pulver.

	EMMET.		
KJ	165,2	35,77	36,7
3 AsO ³	297	64,23	63,3
KJ, 3 AsO ³	462,2	100,00	100,0

Die Verbindung zersetzt sich bei 315°, indem sie viele Arsen- dämpfe, dann bei stärkerer Hitze auch Iod entwickelt; der Verlust beträgt 31 Procent; der Rückstand färbt sich mit Vitriolöl tief braun durch Abscheidung von Iod und Iodarsen. — Die nicht geglühte Verbindung färbt sich mit concentrirter Salpetersäure und erwärmtem Vitriolöl schwarzbraun, mit kaltem Vitriolöl lebhaft gelb. — Sie löst sich in 19 Th. kochendem Wasser. EMMET (*Sill. amer. J.* 18, 58).

Arsen und Natrium.

A. *Arsen-Natrium*. — a. 3 Maafse Arsenpulver vereinigen sich noch unter der Glühhitze mit 1 Maafs Natrium unter geringer Lichtentwicklung, zu einer weißgrauen, spröden, feinkörnigen Masse, die sich schnell an der Luft oxydirt, und die im Wasser Arsenwasserstoffgas und Wasserstoffarsen erzeugt. — b. 1 Maafs Arsen bildet mit 2 Maafsen Natrium eine erdige, kastanienbraune, nicht metallglänzende Verbindung, die dieselben Zersetzungen zeigt. Dieselbe braune Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen des Natriums in Arsenwasserstoffgas. GAY-LUSSAC u. THENARD.

B. *Arsenigsaures Natron*. — Zäh, gelbe, übelriechende Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie bis zur Syrupdicke gebracht ist, bei vorwaltendem Natron kleine Körner anschießen. [Nach PASTEUR bildet die arsenige Säure mit Natron 3 Salze, die in ihrer Zusammensetzung den Kalisalzen entsprechen (II, 703); das saure Salz NaO,2AsO³ lässt sich nicht krystallisiren. W.]

[719] C. *Arsensaures Natron*. — a. *Drittel*. — 1 At. halb-arsensaures Natron, mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, treibt 1 At. Kohlensäure aus. MITSCHERLICH. — Fügt man zu einer concentrirten Lösung des halb-sauren Salzes b wenigstens noch halb soviel Natron, wie es enthält (bis sich die Flüssigkeit seifig anfühlt), und dampft ab, so schießt das gewässerte Salz fast vollständig an, während die Mutterlauge fast bloß das überschüssige Natron hält. Die Krystalle werden durch schnelles Trocknen zwischen Fließpapier, Auflösen in der doppelten Menge heißen Wassers und Krystallisiren gereinigt. — Gerade rhombische Säule, an den scharfen Seitenkanten abgestumpft (Fig. 70). Von sehr alkalischem Geschmack. In trockenem Zustande luftbeständig; bei 85,5° schmelzend. GRAHAM.

	At.	Trocken.		At.	Krystallisirt.		GRAHAM.
NaO	3	93,6	44,87	3	93,6	22,04	22,85
AsO ⁵	1	115	55,13	1	115	27,09	27,76
HO	.	.	.	24	216	50,87	50,22
3NaO,AsO ⁵	1	208,6	100,00	+24Aq	424,6	100,00	100,53

Die Krystalle verlieren beim Glühen für sich in einer Platinflasche 49,75 Proc. Wasser; dann beim Glühen mit Arsensäure, einfach-arsensaurem Natron oder zweifach-chromsaurem Kali noch 0,47 Proc. Auch wenn man das für sich geglühte Salz fein pulvert und dann wieder glüht, verliert es fast alles Wasser. Der geglühte Rückstand schmilzt selbst in der Weißglühhitze nicht; er greift das Glas an, wie freies Natron. An der Luft geglüht, zieht der Rückstand ihre Kohlensäure begierig an, welche die 0,47 Proc. des zurückgehaltenen Wassers austreibt. Eben so wird dieser Rückhalt von Wasser ausgetrieben durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak, indem an die Stelle der 0,47 Proc. Wasser 1,055 Proc. Kohlensäure treten, und dadurch das im geglühten Rückstande anzunehmende Natronhydrat in kohlensaures Natron verwandeln. Die aufgenommene Kohlensäure wird auch in der Weißglühhitze nicht ausgetrieben. [Dieses Zurückbehalten von 0,47 Proc. Wasser würde sich leicht aus der Annahme erklären lassen, dass das Salz auf 1 At. Säure etwas mehr als 3 At. Natron enthält, welcher Ueberschuss als Natronhydrat beigemischt wäre. GRAHAM hält jedoch das von ihm angewandte Salz für zu rein, um eine solche Annahme zuzulassen.] — Die wässrige Lösung des Salzes zieht aus der Luft Kohlensäure an, bis es in halb-saures Salz verwandelt ist. Eben so wirken andere schwache Säuren, auch Chlor oder Iod, und salpetersaures Ammoniak, aus welchem Ammoniak frei wird. — Das Salz löst sich in 3,57 Th. Wasser von 15,5°. GRAHAM (*Pogg.* 32, 33).

b. *Halb.* — Man fügt zu wässriger Arsensäure so lange kohlensaures Natron, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dampft ab und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Durch Glühen der Krystalle erhält man das wasserfreie Salz. Dieses ist eine weiße, leicht zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzbare, alkalisch reagirende Masse. Das Salz bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig, und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer seidenglänzenden strahligen [720] Masse. MARX. Es verwandelt sich, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, unter Entwicklung von Arsen in Natronhydrat. SOUBEIRAN. — Durch Glühen lässt sich keine dem pyrophosphorsauren Natron analoge Modification hervorbringen. CLARK.

	Geglüht.		MITSCHEERLICH.
2NaO	62,4	35,18	34,16
AsO ⁵	115	64,82	65,84
2NaO,AsO ⁵	177,4	100,00	100,00

Beim Anschiefen aus der wässrigen Lösung nimmt das Salz, wenn die Lösung concentrirter und wärmer ist, 15, wenn sie verdünnter und kälter ist, 25 At. Wasser in seine Krystalle auf, [bei 0° 27 At. KOTSCHOUBEY. L.]

a. *Fünfsehnfach-gewässertes.* — 2NaO,HO,AsO⁵ + 14Aq. — X-System 2- u. 1-gliedrig. *Fig.* 108 nebst f-Fläche. $l : t = 97^\circ$; $l : a = 123^\circ 22'$; $l : f$, nach hinten $= 128^\circ 27'$; $l : u = 94^\circ 26'$; $l : h$, nach hinten $= 116^\circ 42'$; $u : u' = 78^\circ 46'$; $z : z = 117^\circ 16'$; $t : f = 134^\circ 33'$; spaltbar nach t. HALLINGER (*Edinb. J. of Sc.* 7, 314). Vgl. MARX (*Kastn. Arch.* 2, 18); BERNHARDI (*N. Tr.* 11, 1, 10); L. GRELIN (*Pogg.* 4, 157). — Die Krystalle verwittern selbst in warmer Luft nicht. Sie verlieren unter der Glühhitze 41,18

Proc. (14 At.); dann beim Glühen 2,96 Proc. (1 At.), und lassen 55,86 Proc. trocknes Salz. CLARK (*Edinb. J. of Sc.* 7, 309; auch (*Schw.* 57, 437 u. 440; *Ausz. Pogg.* 16, 609).

β. Fünfundzwanzigfach-gewässertes. — $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 24\text{Aq.}$ — Krystallform völlig die des (II, 85) beschriebenen fünfundzwanzigfach-gewässerten halb-phosphorsauren Natrons. MITSCHERLICH. *Fig.* 96, 97, 98, 99, 100. — Die Krystalle verwittern an der Luft schon bei 9° sehr leicht, und verwandeln sich in Salz α . CLARK. — Sie lösen sich sehr leicht in Wasser. [Die concentrirte Lösung trübt sich bei gelindem Erhitzen und scheidet das Salz α aus. KOTSCHOUBEY. L.]

Salz α .					Salz β .			MITSCHER- LICH.
NaO	At.		CLARK. Gm.	At.				
NaO	2	62,4	19,98	2	62,4	15,51		
AsO ⁵	1	115	36,81	1	115	28,58		44,19
HO	15	135	43,21	25	225	55,91		55,81
	1	312,4	100,00	1	402,4	100,00		100,00

c. Einfach. — Man fügt zu wässrigem kohlen-sauren Natron so lange Arsensäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr den salzsauren Baryt fällt, dampft sie ab und stellt sie längere Zeit in die Kälte. — Große Krystalle, in ihrer Form und Winkelgröße völlig mit denen des phosphorsauren Natrons, wenn dieses nach Art 2 krystallisirt ist, übereinstimmend (II, 86). *Fig.* 64. Noch leichter, als b, in Wasser löslich.

MITSCHERLICH. — Aus einem für Pflanzenfarben neutralen Gemisch von Natron und Arsensäure schleift zuerst halb-arsensaures Natron an, und die Mutterlauge reagirt jetzt sauer. Fügt man zu der wässrigen Lösung von 3 At. halb-arsensaurem Natron in Wasser 2 At. Schwefelsäure, so fängt die Flüssigkeit eben an, Lackmus zu röthen, bräunt aber immer noch Curcuma. MITSCHERLICH. Hier entsteht ein Gemisch von 4 At. Natron und 3 Arsensäure: $3(2\text{NaO}, \text{AsO}^5) + 2\text{SO}^3 = 2(\text{NaO}, \text{SO}^3) + 4\text{NaO}, 3\text{AsO}^5$. — Das Salz lässt sich durch Glühen [721] nicht in eine dem metaphosphorsauren Natron ähnliche Modification verwandeln. GRAHAM.

Geglüht.			MITSCHER- LICH.	Krystallisirt.		MITSCHER- LICH.
NaO				NaO		
NaO	31,2	21,34	21,68	NaO	31,2	17,12
AsO ⁵	115	78,66	78,32	AsO ⁵	115	63,12
				4HO	36	19,76
NaO, AsO ⁵	146,2	100,00	100,00	+4Aq	182,2	100,00

D. Zweifach-Schwefelarsennatrium. — Das *drittel-, halb-* und *einfach-saure* verhält sich, wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums. BERZELIUS.

E. Dreifach-Schwefelarsennatrium. — Wie beim Kalium. BERZELIUS.

F. Fünffach-Schwefelarsennatrium. — a. *Drittel-saures.* — $3\text{NaS}, \text{AsS}^5$. — α . *Wasserfrei.* — Die Verbindung β , bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt nach dem Verlust des Wassers ruhig und ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine gelbe Masse liefert. Diese verwandelt sich in Wasser zuerst in die krystallische Verbindung β und löst sich dann auf.

β. Wasserhaltig, krystallisirt. — 1. Man fällt die Lösung von b durch Weingeist. — 2. Man lässt ein Gemisch aus b und doppelt-hydrothionsaurem Natron freiwillig verdampfen. — 3. Man digerirt die

weingeistige Lösung von Fünffach-Schwefelnatron mit Operment, gießt dieselbe ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist aus, zieht dann das drittel-saure Salz mit Wasser aus und lässt die Lösung krystallisiren. — 4. Man löst Fünffach-Schwefelarsen in wässrigem Natron und lässt krystallisiren. — Die auf eine dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter mit Weingeist gewaschen, ausgepresst und getrocknet. **BERZELIUS.** — 5. Man kocht 1 Th. Schwefel, $1\frac{1}{2}$ Th. Operment und 8 krystallisirtes kohlensaures Natron mit Wasser, und reinigt die aus dem Filtrate erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 52, 238). — Nach (1) schneeweiße Krystallschuppen; nach (4) undeutliche, rhomboidische Tafeln. Krystallisirt aus der heißen wässrigen Lösung beim langsamen Erkalten in unregelmäßig 6seitigen, mit 2 schärfern Seitenkanten versehenen Säulen; beim freiwilligen Verdunsten oder sehr langsamen Abkühlen in durchsichtigen rhombischen Säulen, mit 2 auf die schärfern Seitenkanten gesetzten Zuschärfungsflächen; und beim noch langsameren Abkühlen, bis unter 0° , in weißen, undurchsichtigen, rhombischen Oktaedern. **BERZELIUS.** Schief rhombische Säulen. *Fig. 55* nebst *m*-Flächen. $u^1 : u = 113^{\circ} 40'$; $l : m$ (oder : *Axe*) = 120° ; $f : m = 103^{\circ} 20'$. **RAMMELSBERG.** — Die undurchsichtigen Krystalle sind milchweiss, die durchsichtigen sind gelblich und zeigen etwas Demantglanz. **BERZELIUS.**

[722]

Krystallisirt.			Oder:	BERZELIUS. RAMMELSBERG.			
3Na	69,6	17,08	3NaS	117,6	28,85	28,47	28,52
As	75	18,40	AsS ⁵	155	38,03	38,03	37,32
8S	128	31,40	15HO	135	33,12	33,50	34,16
15HO	135	33,12					
407,6				407,6	100,00	100,00	100,00

Im trocknen Zustande luftbeständig; verliert selbst im Vitriolöl haltenden luftleeren Raume erst beim gelinden Erwärmen Wasser. milchweiss werdend; färbt sich bei stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von ein wenig Hydrothion, gelb. Schmilzt, in einer Retorte erhitzt, in seinem Krystallwasser zu einer sehr blassgelben Flüssigkeit, verwandelt sich unter Wasserverlust in ein weißes Salz, welches bei weiterem Erhitzen, unter einer Art Verknüsterung und Entwicklung des übrigen Wassers nebst wenig Hydrothion, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu der gelben wasserfreien Verbindung α erstarrt. **BERZELIUS.** — Zersetzt sich beim Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxyd völlig in niederfallendes Schwefelkupfer, während Natron, Arsensäure und Schwefelsäure gelöst bleiben. $3\text{NaS} \cdot \text{AsS}^5 + 8(\text{CuO}, \text{SO}^3) = 8\text{CuS} + 3\text{NaO} + \text{AsO}^5 + 8\text{SO}^3$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit essigsaurem Bleioxyd; doch ist dann das Schwefelblei [bei Ueberschuss von Bleizucker] mit arsensaurem Bleioxyd gemengt, weil dieses in der Essigsäure wenig löslich ist. **RAMMELSBERG.** — Das Salz löst sich leicht und reichlich in Wasser. **BERZELIUS.**

b. *Halb-saures.* — $2\text{NaS} \cdot \text{AsS}^5$. — Die wässrige Lösung des halb-arsensauren Natrons, mit Hydrothiongas gesättigt, lässt beim freiwilligen Verdunsten eine zähe Flüssigkeit, dann, bei gelinder Wärme, eine trockne, citrongelbe Masse. Diese schmilzt bei mäßiger Hitze zu einer sehr blassgelben Flüssigkeit (verliert dabei in offenen Gefäßen

Wasser), und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse, die an der Luft weich wird. BERZELIUS.

c. *Einfach-saures*. — NaS, AsS^5 . — Findet sich, wenn man die gewässerte Verbindung α, β durch Weingeist nach (1) bereitet, in der darüber stehenden weingelstigen Flüssigkeit. Diese setzt beim Abdestilliren des Weingeistes oft schön krystallisirtes Achtzehnfach-Schwefelarsen ab.

d. *Zwölf-fach-saures*. — $\text{NaS}, 12\text{AsS}^5$. — Wird wie die Kaliumverbindung erhalten. Gelbes Pulver. BERZELIUS.

G. *Arsensaures Natron-Ammoniak*. — Aus einer Lösung von gleichviel halb-arsensaurem Natron und halb-arsensaurem Ammoniak in Wasser erhält man Krystalle, deren Form völlig mit der des phosphorsäuren Natron-Ammoniaks übereinkommt (II, 110. Fig. 101, 102), und die beim Glühen einfach-arsensaures Natron lassen. MITSCHERLICH.

[723]	Krystallisirt.	MITSCHERLICH.	
NH^3	17	6,71 + HO	43,04
NaO	31,2	12,32	56,96
AsO^5	115	45,42	
10HO	90	35,55	
$\text{NH}^3\text{O}, \text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 8\text{Aq}$		253,2	100,00
		100,00	100,00

H. *Fünffach-Schwefelarsen-Natrium-Ammonium*. — *Drittel-saures*. — $(3\text{NH}^3\text{S}, \text{AsS}^5) + (3\text{NaS}, \text{AsS}^5)$. — 1. Man fügt zum wässrigen Gemisch von halb-saurem Fünffach-Schwefelarsenammonium und halb-sauren Fünffach-Schwefelarsennatrium warmen Weingeist und schüttelt. Beim Erkalten schiefsen kleine, 4seitige Tafeln an. — 2. Man versetzt die Lösung des drittel-sauren Fünffach-Schwefelarsennatriums in wenig kaltem Wasser mit Salmiak und lässt freiwillig verdunsten, wo, mit 2 breiten Seitenflächen versehene, gerade abgestumpfte, 6seitige Säulen anschiefsen. Die Krystalle sind wasserhell oder blassgelb und luftbeständig. Sie entwickeln bei der Destillation Hydrothion-Ammoniak mit wenig Wasser und lassen Fünffach-Schwefelarsennatrium. Viel leichter in Wasser löslich, als die Natriumverbindung für sich. BERZELIUS. Das wässrige Gemisch von halb-saurem Fünffach-Schwefelarsenammonium und halb-saurem Fünffach-Schwefelarsennatrium, ohne Weingeistzusatz abgedampft, lässt eine gelbe, trockne, durch nichts als Doppelsalz ausgezeichnete Masse. BERZELIUS.

I. *Arsensaures Natronkali*. — Man neutralisirt wässriges einfach-arsensaures Kali durch kohlen-saures Natron. Die Krystalle gleichen völlig denen des phosphorsäuren Natronkali's. MITSCHERLICH (II, 112). Fig. 107, 108. — [Da diese Krystalle isomorph zu sein scheinen mit denen des 15fach-gewässerten halb-arsensauren Natrons (II, 708), so fragt es sich, ob nicht auch in den Krystallen des phosphorsäuren und des arsensauren Natronkali's statt 17 At. Wasser blofs 15 anzunehmen sind; die Formel ist dann dieselbe: $\text{KO}, \text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 14\text{Aq}$; nur dass 1 At. NaO durch 1 At. KO ersetzt ist.]

Trocken.		Krystallisirt.		MITSCHERLICH.	
KO	47,2	24,41	KO	47,2	13,63
NaO	31,2	16,13	NaO	31,2	9,01
AsO ⁵	115	59,46	AsO ⁵	115	33,20
			17Aq	153	44,16
	193,4	100,00		346,4	100,00
				100,00	100,00

[Enthält nach KORSCHOUK 19 At. Wasser. L.]

K. Fünffach-Schwefelarsen-Natriumkalium. — Drittel-saures. — Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von drittel-saurem Fünffach-Schwefelarsenkalium und Fünffach-Schwefelarsennatrium und Krystallisiren. — Wasserhelle oder blassgelbe 4seitige Tafeln. BERZELIUS.

Arsen und Lithium.

A. Dreifach-Schwefelarsenlithium. — Verhält sich wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums. BERZELIUS.

[724] **B. Fünffach-Schwefelarsenlithium. — a. Drittel-saures.** — Wird aus der wässrigen Lösung von b, durch Zusatz von Weingeist, in grofsen, farblosen, glänzenden Krystallschuppen gefällt. Dieser Niederschlag, in heifsem Wasser gelöst, schiefst beim schnellen Abkühlen in 6seitigen, beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Säulen an. Diese Krystalle sind leicht in Wasser löslich; sie verhalten sich bei und nach dem Glühen gleich der Natriumverbindung, sind also wasserhaltig.

b. Halb-saures. — Die wässrige Lösung gibt beim Verdunsten eine nicht krystallische, citrongelbe Masse, die an der Luft nicht feucht wird, und die sich in Wasser vollständig wieder löst.

c. Einfach-saures. — d. Zwölfach-saures. — Beide Salze verhalten sich denen des Natriums sehr ähnlich. BERZELIUS.

Arsen und Baryum.

A. Arsenigsaurer Baryt. — Wässrige arsenige Säure fällt bei grofser Verdünnung bei keinem Verhältnisse das Barytwasser; bei etwas gröfserer Concentration und Ueberschuss von Baryt nach einiger Zeit, bei noch gröfserer sogleich. Gm. Arsenigsaures Ammoniak gibt mit salzsaurem Baryt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag. H. ROSE.

[a. Halb. — $2\text{BaO}, \text{AsO}_3$. — Man fällt Chlorbarium mit halbarsenigsaurem Kali. Im Aeussern b ähnlich, in Wasser wenig löslich. FILHOL. — Barytwasser gibt in einer Lösung von arseniger Säure einen flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünntem Weingeist und Trocknen über Vitriolöl $2\text{BaO}, \text{AsO}_3 + 4\text{HO}$ ist. In verdünntem Weingeist etwas löslich. STEIN.

Berechnung.				STEIN.
BaO	2	153,4	53,19	53,35
AsO ³	1	99	34,32	34,57
HO	4	36	12,49	12,08
2BaO, AsO ³ + 4 Aq				
				288,4 100,00 100,00

Verliert bei 100° 2 At. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt metallisches Arsen, im Rückstand bleibt arsensaure Baryt. L.]

b. Einfach. — BaO, AsO_3 . — Entsteht beim Vermischen von Chlorbarium mit einfach-arsenigsaurem Kali als gallertartige Masse oder in dendritische Verästelungen, doch ohne Anzeichen regelmässiger Krystallisation. Die gallertartige Masse ist in Wasser leicht löslich, nach dem Trocknen bildet sie ein weisses unlösliches Pulver. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Kochen ein schweres weisses Pulver von derselben Zusammensetzung aus. FILHOL. W.]

B. Arsensaure Baryt. — a. Drittel. — 1. Durch Digestion von b mit wässrigem Ammoniak. **BERZELIUS.** — **2.** Man fällt wässrige Arsensäure durch überschüssiges Barytwasser. **LAUGIER.** — **3.** Man tröpfelt zu überschüssigem salzsauren Baryt nach und nach drittel-arsensaures Natron, und wäscht das sich schnell bildende schwere Pulver schnell aus, damit es keine Kohlensäure aus der Luft anziehe. — Fügt man umgekehrt zu überschüssigem drittel-arsensauren Natron nach und nach salzsauren Baryt, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher erst beim Kochen feinflockig wird; aber die Flüssigkeit ist sehr alkalisch, ein Beweis, dass neben dem drittel-arsensauren Baryt auch halb-saurer niedergefallen ist; auch hat der Niederschlag etwas drittel-arsensaures Natron mit niedergerissen, welches sich durch Waschen nicht ganz entziehen lässt. **GRAHAM (Pogg. 32, 48).** — **Weißes Pulver.** — Zieht an der Luft etwas Kohlensäure an. — Beim Glühen in der Luft können sich 0,8 Proc. kohlen-saurer Baryt bilden. **GRAHAM.** — Löst sich leicht in kalter Salz-, Salpeter-, Wein- und Essig-Säure, **ANTHON;** löst sich sehr wenig in Wasser, etwas mehr in wässrigem Ammoniak, **BERZELIUS;** scheint auch durch Vermittlung von Ammoniak-, Kall-, oder Natron-Salzen in Wasser löslicher zu werden, **LAUGIER.**

	Geglüht.	LAUGIER. BERZELIUS. GRAHAM.			
3 BaO	229,8	66,65	65,7	66,56	67,94
AsO ⁵	115	33,35	34,3	33,44	32,06
3 BaO, AsO ⁵	344,8	100,00	100,0	100,00	100,00

[725] **b. Halb.** — Fällt nach einigen Augenblicken nieder beim Vermischen halb-arsensauren Natrons mit überschüssigem salzsauren Baryt in kleinen, weißen Krystallschuppen. **BERZELIUS.** — Man muss zu salzsaurem Baryt eine zur Zersetzung unzureichende Menge von arsensaurem Natron tröpfeln; der zuerst bewirkte Niederschlag verschwindet [also ist arsensaure Baryt in salzsaurem Baryt etwas löslich?]; fügt man umgekehrt zu arsensaurem Natron nach und nach salzsauren Baryt, so fällt ein Gemenge von halb- und drittel-arsensaurem Baryt nieder, während einfach-arsensaure Baryt gelöst bleibt. **BERZELIUS, MITSCHERLICH.** — Die freie Arsensäure fällt nach **SCHRECKE** nicht den salz-, salpeter- oder essig-sauren Baryt; nach meinen Versuchen allerdings letzteren; nach **MORETTI** soll sie sogar den sauren schwefelsauren Baryt fällen [durch Wassergehalt], und der arsensaure Baryt soll nach ihm nicht durch Schwefelsäure zersetzbar sein; ich fand ihn durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzbar. — Verliert beim Glühen bloß sein Krystallwasser. Zerfällt mit Wasser in sich auflösendes Salz c, in zurückbleibendes Salz a. **BERZELIUS.**

	Geglüht.	BERZELIUS.		Krystallisirt.	BERZELIUS.	
2 BaO	153,2	57,12	57,06	2 BaO	153,2	50,36
AsO ⁵	115	42,88	42,94	AsO ⁵	115	37,80
				4 H ₂ O	36	11,84
2 BaO, AsO ⁵	268,2	100,00	100,00	+ 4 Aq	304,2	100,00

c. Einfach. — **1.** Man fügt zu wässriger Arsensäure so lange Barytwasser, bis ein Niederschlag entstehen will. **BERZELIUS.** — **2.** Man löst b in wässriger Arsensäure und lässt krystallisiren. Einfach-arsensaures Natron fällt nicht den salzsauren Baryt; der geringste Zusatz von Ammoniak bewirkt Fällung. **MITSCHERLICH.** — Die Krystalle halten Krystallwasser, sie sind in Wasser löslich.

	Geglüht.	MITSCHERLICH.	
BaO	76,6	39,98	40,13
AsO ⁵	115	60,02	59,87
BaO, AsO ⁵	191,6	100,00	100,00

C. *Zweifach-Schwefelarsenbaryum*. — Durch Fällung des salzsauren Baryts mit dem in Wasser gelösten drittel-sauren Kaliumsalze D, a (II, 705). — Rothbraunes, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsenbaryum*. — a. *Drittel-saures*. — 1. Man fällt die wässrige Lösung von b durch Weingeist. — 2. Man digerirt Operment mit überschüssigem Schwefelbaryum und Wasser. — Nach (1) in Schuppen sich abscheidend. — Löst sich schwierig in Wasser, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung wieder in feinen weissen Schuppen ab, denen sehr kleine, klare Krystalle von schwefelsaurem Baryt beigemischt sind.

b. *Halb-saures*. — Die fast farblose wässrige Lösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nach völligem Austrocknen schön rothbraun erscheint, und sich wieder völlig in Wasser lösen lässt. BERZELIUS.

[726] E. *Fünffach-Schwefelarsenbaryum*. — a. *Drittel-saures*. — 1. Man erhitzt b in einer Retorte bis zum Glühen; es sublimirt sich Schwefel und Operment, und es bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten braungefärbte Masse. Diese löst sich, bis auf einen braunen Stoff, in Wasser, und die Lösung trocknet zu einer krystallischen, citrongelben Masse ein. — 2. Man mischt b mit in Wasser gelöstem Schwefelbaryum. Dieses Gemisch, im Vacuum über Vitriolöl zum Gefrieren gebracht, und darin gelassen, bis das Eis verdunstet ist, lässt das Salz in lockern, durchsichtigen, nicht krystallischen Schuppen. — 3. Beim Versetzen der wässrigen Lösung von b mit Weingeist fällt eine weisse, käsige, leicht in Wasser lösliche Materie nieder, wahrscheinlich dieselbe Verbindung, aber im gewässerten Zustande.

b. *Halb-saures*. — Die wässrige Lösung trocknet zu einer rissigen, citrongelben Masse ein, welche, wenn alles Wasser verjagt wurde, an der Luft, unter Aufschwellen und Zerfallen wieder Wasser anzieht, und welche vollständig und in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist. Schwefelsaures Kali fällt aus der Lösung schwefelsauren Baryt, während die entsprechende Kaliumverbindung gelöst bleibt.

c. *Einfach-saures*. — Bleibt nach dem Füllen von b mit Weingeist in der Flüssigkeit gelöst. Diese setzt beim Abdampfen d ab, und verwandelt sich dadurch in b.

d. *Zwölffach-saures*. — Gelbes Pulver, welches durch Säuren, unter Entwicklung von Hydrothion, zersetzt wird, und sich nicht in Wasser löst. BERZELIUS.

[F. *Arsensaures Baryt-Ammoniak*. — $2\text{BaO}, \text{NH}_3, \text{HO}, \text{AsO}_5 + 4\text{Aq}$. — Wird von Ammoniak aus einer Lösung von halb-arsensaurem Baryt in Säuren als voluminöser Niederschlag gefällt. BAUMANN. KOTSCHOUBEY. L.7]

Arsen und Strontium.

A. *Arsenigsaurer Strontian*. — Gesättigtes Strontianwasser wird durch wässrige arsenige Säure bei keinem Verhältnisse gefällt; auch nicht beim Kochen. Gm. Arsenigsaures Kali fällt salzsauren

Strontian erst nach einigen Tagen, langsamer, als den salzsauren Baryt. H. ROSE. [Halb-arsenigsaures Ammoniak fällt in Strontiansalzen weisse Flocken, deren Menge durch Zusatz von Weingeist vermehrt wird. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man ein krystallisches Pulver, welches mit Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.]

		Berechnung.		STEIN.
SrO	1	52	27,82	29,22
AsO ³	1	99	52,94	51,45
HO	4	36	19,24	19,33
SrO, AsO ³ + 4 HO		187	100,00	100,00

Verliert bei 100° 1 At. Wasser und zersetzt sich in stärkerer Hitze in metallisches Arsen und arsensauren Baryt.

B. *Arsensaurer Strontian*. — a. *Drittel*. — Wird aus der Lösung von b in Säuren durch Ammoniak gefällt. KOTSCHOUBEY. L. 7

b. *Halb*. — Durch Vermischen des Strontianwassers mit, wenig überschüssiger, Arsensäure, oder des salzsauren Strontians mit halb-arsensaurem Natron. Salzsaurer Strontian wird nicht durch Arsensäure gefällt. — Weisses Pulver, unauflöslich in Wasser.

c. *Einfach*? — In wässriger Arsensäure ist a leicht löslich.

C. *Zweifach-Schwefelarsenstrontium*. — Wie beim Baryum. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelarsenstrontium*. — a. *Drittel-saures*. — Durch Fällung von b mit Weingeist. Der Niederschlag stellt bald einen Syrup, bald ein weisses Pulver [727] dar, je nachdem er mehr oder weniger vollständig von b befreit ist; er löst sich leicht in Wasser.

b. *Halb-saures*. — Wie die Baryumverbindung. BERZELIUS.

Arsen und Calcium.

A. *Arsenigsaurer Kalk*. — a. *Halb*. — Fällt beim Vermischen von wässriger arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser oder von arsenigsaurem Ammoniak mit salz- oder schwefelsaurem Kalk in Flocken nieder. Um ihn rein zu erhalten, füllt man eine Flasche völlig mit dem Gemisch von wässriger arseniger Säure und überschüssigem Kalkwasser, verschleift, decanthirt, füllt die Flasche mit Wasser, decanthirt wieder, und so einigemal, bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit wenig Wasser aus, trocknet ihn schnell, und verwahrt ihn in verschlossenen Gefäßen, damit er keine Kohlensäure anziehe. FR. SIMON (Pogg. 40, 417). — Zusammenhängendes, schweres, weisses Pulver.

	Entwässert.		SIMON.		Lufttrocken.		SIMON.
2CaO	56	36,13	37,7	2CaO	56	34,14	34,8
AsO ³	99	63,87	62,3	AsO ³	99	60,37	57,5
				HO	9	5,49	7,7
2CaO, AsO ³	155	100,00	100,0	2CaO, HO, AsO ³	164	100,00	100,0

SIMONS Analyse gibt $\frac{1}{2}$ At. Wasser mehr; doch konnte dem lufttrocknen Salze noch hygroskopisches Wasser anhängen.

Das Salz verwandelt sich beim Glühen unter Entwicklung von Arsen in arsensauren Kalk. Zur völligen Zerstörung des arsenigsauren Kalks ist anhaltendes Glühen nöthig, und sie gelingt viel schneller in offenen, als in verschlos-

senen Gefäßen. SIMON. — Das Salz zieht aus der Luft Kohlensäure an. SIMON. — Es zersetzt sich mit wässrigem kohlensauren oder phosphorsauren Ammoniak, Kali oder Natron in kohlensauren oder phosphorsauren Kalk und in sich lösendes arsenigsaures Ammoniak, Kali oder Natron. In kohlensaurem Ammoniak löst es sich zuerst, doch trübt sich die Lösung bald. WITTSTEIN. — Es löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- und essig-saurem Ammoniak. GIESEKE u. SCHWEIGGER (*Schw.* 43, 359); auch in bernsteinsaurem, WITTSTEIN; auch in arsenigsaurem, wenn es keinen zu großen Ueberschuss von Ammoniak hält, SCHWEIGGER. Die Auflösung in erwärmten Ammoniaksalzen erfolgt unter Freiwerden von Ammoniak. WACH. Digerirt man frisch gefällten überschüssigen arsenigsauren Kalk mit concentrirter Salmiaklösung, so erhält man ein Filtrat, welches auch bei Zusatz von Weingeist keine Krystalle absetzt, und beim Abdampfen einen an der Luft feucht werdenden Rückstand von Chlorcalcium und arsenigsaurem Kalk mit größerem Gehalt an arseniger Säure lässt. Eben so gibt arsenigsaurer Kalk bei der Digestion mit arsenigsaurem Ammoniak unter Freiwerden von Ammoniak eine nicht durch Weingeist fällbare Lösung, welche beim Abdampfen in Wasser löslichen, sauren arsenigsauren Kalk lässt. WACH (*Schw.* 59, 272). — Nach dem Trocknen löst sich der arsenigsaure Kalk schwieriger in Ammoniaksalzen, aber beim Kochen ebenfalls. GIESEKE. — Der halbarsenigsaure Kalk löst sich sehr wenig in reinem Wasser; ungefähr in 3000 bis 4000 Th. [728] Chlorkalium und Chlornatrium im Wasser vermehren ein wenig die Löslichkeit. Er löst sich leicht in, auch schwachen und verdünnten, wässrigen Säuren.

[b. *Zweidrittel.* — Bleibt zurück, wenn a mit weniger arseniger Säure behandelt wird als zur vollständigen Lösung erforderlich ist.

		Berechnung.		STRIN.
CaO	3	84	27,2	26,1
AsO ³	2	198	64,1	65,7
HO	3	27	8,7	8,2
3 CaO, 2 AsO ³ + 3 Aq		309	100,0	100,0 L.]

c. *Einfach.* — Man fällt salzsauren Kalk durch in der Wärme möglichst mit arseniger Säure gesättigtes wässriges Ammoniak, fügt noch etwas Ammoniak hinzu, welches den Niederschlag vermehrt, und wäscht diesen auf dem Filter aus. Hierbei löst sich viel auf. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen lockerer, als a. — Er verliert bei heftigem Glühen an der Luft über 22 Proc. Arsen. — Er ist in Wasser etwas löslich. SIMON (*Pogg.* 40, 417).

Durch Erhitzen entwässert.		SIMON.	Lufttrocken.		SIMON.
CaO	28	22,05	2CaO	56	21,29
AsO ³	99	77,95	2AsO ³	198	75,29
			HO	9	3,42
CaO, AsO ³	127	100,00	+ 1/2 Aq	263	100,00

d. *Sauer.* — Durch Auflösen von a oder c in wässriger arseniger Säure. Kalkwasser gibt mit überschüssiger arseniger Säure keinen Niederschlag.

B. *Arsensaure Kalk.* — [a. *Sechstel.* — Bildet sich in einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium und überschüssigem halbarsensauren Natron. Verliert bei 120° 6 At. Wasser. KOTSCHOUBEY. L.]

b. *Drittel.* — 1. Fällt beim Vermischen von salzsaurem Kalk mit halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die

unter Verlust von 25 Proc. weiß und undurchsichtig wurden, mit Säuren unter Fällung von Operment Hydrothion entwickelten, und sich in Wasser, nicht in Weingeist lösten.

	Krystallisirt.		Oder:		BERZELIUS.	
3Ca	60	16,40	3CaS	108	29,51	29,50
As	75	20,49	AsS ³	123	33,61	33,55
6S	96	26,23	15HO	135	36,58	36,65
15HO	135	36,58				
3CaS, AsS ³ + 15 Aq		366	100,00	366	100,00	100,00

b. *Halb-saures*. — Man digerirt Operment mit Kalkhydrat und Wasser, und filtrirt die Auflösung vom zugleich gebildeten arsenigsauren Kalk ab. Das farblose Filtrat setzt beim freiwilligen Verdunsten federförmige Krystalle von a ab, zwischen denen die Lösung von b zu einer braunen, nicht krystallischen Materie eintrocknet. — Wird die Lösung mit überschüssigem Operment macerirt, so nimmt sie etwas mehr auf, färbt sich gelb, setzt aber bald ein braunes Pulver ab, färbt sich dann beim freiwilligen Verdunsten hellrothbraun, und lässt eine Masse, aus welcher Wasser Fünffach-Schwefelarsencalcium zieht, während Zweifach-Schwefelarsencalcium zurückbleibt; die obige gelbe Lösung, vor dem Verdunsten mit Weingeist versetzt, gibt einen Niederschlag, der schnell braun wird. BERZELIUS.

[730] E. *Fünffach-Schwefelarsencalcium*. — a. *Drittel-saures*. 3CaS, AsS⁵. — Man digerirt die wässrige Lösung von b mit Schwefelcalcium und dampft sie entweder ab, oder fällt sie durch Weingeist. — Nicht krystallisirbar; stellt sich, durch Weingeist gefällt, bald als ein Pulver, bald als ein Syrup dar, je nach dem verschiedenen Wassergehalte. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

b. *Halb-saures*. — 2CaS, AsS⁵. — Gleicht völlig der Baryumverbindung. Trocknet zu einem klaren, schwach gefärbten Syrup ein, welcher beim weiteren freiwilligen Verdunsten an den Rändern gelb wird, und endlich zu einer gelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. Diese verliert bei 60° ihr Wasser, welches sie an der Luft unter Aufschwellen, Zerbersten und Loslösen vom Glasgefäße wieder anzieht. Löst sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser und Weingeist. Die syrupdicke wässrige Lösung krystallisirt nicht und gefriert nicht bei — 10°. — Bei der Destillation von b in der Glühhitze bleibt ein farbloser Rückstand, welcher 4CaS, AsS⁵ zu sein scheint, und beim Rosten an der Luft sich sehr langsam in ein fast gleiches Gewicht Gyps zersetzt. — Die wässrige Lösung von b löst beim Kochen mit Fünffach-Schwefelarsen nichts davon auf. BERZELIUS.

F. *Arsensaures Kalk-Ammoniak*. — *Bildung*. Ein verdünntes Gemisch von arsensaurem Ammoniak, Kalk oder Natron und salz-, salpeter- oder essigsaurem Ammoniak gibt mit Kalkwasser anfangs keinen Niederschlag, setzt aber nach einiger Zeit die Nadeln des Doppelsalzes ab; ist das Gemisch concentrirt, so gibt Kalkwasser sogleich einen starken Niederschlag, der durch einen Ueberschuss von Ammoniaksalz nicht gelöst, sondern krystallisch wird. — Fügt man zu der Lösung von 20 Gran Salmiak in 2 Unzen Kalkwasser 1 Tropfen arsensaures Ammoniak oder Kalk, so entsteht ein bald verschwindender Niederschlag, an dessen Stelle nach einiger Zeit Krystalle des Doppelsalzes erscheinen; bei mehreren Tropfen des arsensauren Salzes ist der Niederschlag bleibend und krystallisch. — Fügt man zu Kalkwasser Arsensäure bis zur starken Trübung, dann ein Ammoniaksalz, so erfolgt anfangs Klärung, dann Absatz der Krystalle. — Halbarsaurer Kalk verwandelt sich unter Salmiaklösung unter Aufnahme von 1 At. Ammoniak, wodurch die Flüssigkeit sauer wird, in dasselbe Salz. Eben so drütel-arsensaure Kalk, indem er 1 At. Ammoniak aufnimmt, und 1 At. Kalk an die Salzsäure abtrifft.

Darstellung. Man löst 1 Th. arsensaures Ammoniak und 1 Th. Salmiak in 4 Th. Kalkwasser, und fügt hierzu nach und nach so lange Kalkwasser, als noch Krystalle entstehen, die sich bei 24stündigem Hinstellen an einen kühlen Ort vermehren, und dann auf dem Filter mit Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet werden.

Bald sternförmig vereinigte Nadeln, bald treppenförmig übereinander gelagerte rhombische Tafeln; alkalisch reagirend. — Die Krystalle verwitern an der Luft und werden undurchsichtig. Sie entwickeln beim Erhitzen Wasser, Ammoniak [Stickgas] und arsenige Säure, während arsensaure Kalk bleibt. Sie entwickeln mit feuchtem Kalk Ammoniak. Sie lösen sich wenig in Wasser und Salmiaklösung, leicht [731] in Salz- oder Salpeter-Säure; hieraus schlägt Ammoniak das Salz nieder, bei großer Verdünnung erst nach einiger Zeit, krystallisch. WACH (Schw. 59, 265.)

			WACH.
NH ³	17	5,41	5,35
2CaO	56	17,84	17,52
AsO ⁵	115	36,62	35,83
14H ² O	126	40,13	41,15
NH ⁴ O, 2CaO, AsO ⁵ + 13 Aq	314	100,00	99,85

Die Aehnlichkeit dieser Verbindung mit dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak lässt vermuthen, dass sie ebenfalls im Ganzen bloß 13 At. Wasser enthält. [KOTSCHUBEY fand wirklich nur 13 At. Wasser.

Verliert bei 125° 10 At. Wasser, und wird zu NH⁴O, 2CaO, AsO⁵ + 2 Aq. KOTSCHUBEY. L.]

Arsen und Magnium.

A. Arsenigsaure Bittererde. — a. Bittererde, in einem Glasrohre glühend, absorbiert die hindurchgeleiteten Dämpfe der arsenigen Säure, ohne dass Arsen frei wird. Die Verbindung entwickelt bloß bei heftigem Glühen Arsen, wodurch sie theilweise in arsensaure Bittererde verwandelt wird. SIMON (Pogg. 40, 436).

¶ b. **Zwölftel.** — Erhalten beim Kochen von Bittererdehydrat mit überschüssiger arseniger Säure und Waschen des Niederschlages mit kochendem Wasser. FILHOL (J. Pharm. (3) 14, 336).

	Berechnung.		FILHOL.
12 Mg	240	71,48	72,73
AsO ³	99	28,52	27,27
12 MgO, AsO ³	339	100,00	100,00

c. **Drittel.** — Setzt man zu einer Bittersalzlösung soviel Salmiak, dass Ammoniak darin keine Fällung hervorbringt und fügt dann arsenigsaures Ammoniak und Aetzammoniak hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Trocknen über Vitriolöl kein Wasser mehr enthält. Leicht löslich in Salmiak. STEIN.

	Berechnung.		STEIN.
3MgO	60	37,7	37,9
AsO ³	99	62,3	62,1
3MgO, AsO ³	159	100,0	100,0 L.]

B. Arsensaure Bittererde. — a. *Halb.* — Man fällt salzsaure oder schwefelsaure Bittererde durch halb-arsensaures Natron. — Weißes, nicht in Wasser, aber in Salpetersäure lösliches Pulver. — Der Niederschlag, welchen man beim Vermischen verdünnter Lösungen von 3 Th. Bittersalz und 5 Th. halb-arsensaurem Natron erhält, enthält im Ganzen 15 At. Wasser; hiervon entweichen 12 At. bei 100°; er ist hiernach: $2\text{MgO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 2 \text{Aq} + 12 \text{Aq}$. — Durch starkes Rothglühen wird er in Säuren unlöslich. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 24).

b. *Einfach.* — Gummiartig, in Wasser löslich.

C. Zweifach-Schwefelarsenmagnium. — Braunes Pulver; wie bei Baryum. BERZELIUS.

D. Dreifach-Schwefelarsenmagnium. — Die wässrige Lösung wird beim Abdampfen hellbraun, und trocknet zu einem klebrigen Syrup; dann zu einer harten, luftbeständigen Masse ein, die sich bis auf etwas von der Verbindung C wieder in Wasser und auch in Weingeist ohne weitere Zersetzung löst. Nicht nur beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich die Verbindung C ab, sondern auch beim Erkalten der concentrirten Lösung bis zu -5° , wobei zugleich Krystalle von der Verbindung E, a anschleifen. BERZELIUS.

E. Fünffach-Schwefelarsenmagnium. — a. *Drittelsaures.* — $3\text{MgS}, \text{AsS}^5$. — Man fügt zu der Lösung von b so lange Zweifach-Hydrothionbittererde, als noch Hydrothion entwickelt wird, und verdunstet entweder die Lösung im [732] luftleeren Raume, oder kühlt sie, wofern sie nicht zu verdünnt ist, stark ab. — Farblose, strahlige Krystalle, an der Luft feucht werdend. — Weingeist zieht daraus die Verbindung b, und lässt eine Verbindung von 1 At. AsS^5 mit mehr als 3 At. MgS , die in Wasser fast unauflöslich ist, und die auch beim Glühen von b in einer Retorte als eine weiße, poröse, ungeschmolzene Masse zurückbleibt. Kali fällt aus der wässrigen Lösung von a Bittererde, und verwandelt sie in eine Lösung der Kaliumverbindung.

b. *Halb-sauer.* — Nicht krystallische, citrongelbe Masse, luftbeständig, aus der Luft kein Wasser anziehend, in allen Verhältnissen in Wasser löslich, daraus nicht durch Weingeist fällbar. BERZELIUS.

F. Arsensaures Bittererde-Ammoniak. — Man fügt zu schwefel-, salz- oder salpeter-saurer Bittererde so lange die Lösung des drittel-arsensauren Ammoniaks, als noch ein durchscheinender krystallischer Niederschlag erscheint. Dieser wird gewaschen und getrocknet. Er verwittert langsam an der Luft, er löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Säuren. WACH (*Schw.* 59, 288).

		WACH.	
NH^3	17	5,88	5,88
2MgO	40	13,84	13,93
AsO^5	115	39,79	39,45
13HO	117	40,49	40,74
$\text{NH}^3\text{O}, 2\text{MgO}, \text{AsO}^5 + 12 \text{Aq}$		259	100,00
		100,00	100,00

[LÉVOL erhielt dasselbe Salz mit 10 At. Wasser durch Mischen einer salmiakhaltigen Bittererdelösung mit einer ammoniakalischen Lösung von arsen-saurem Ammoniak. Scheidet sich in kleinen Krystallen aus. Verliert beim Glühen 44,26 Proc. Der Rückstand besteht aus $2\text{MgO}, \text{AsO}^5$. W.]

G. Fünffach-Schwefelarsen-Magnesiumammonium. — $\text{NH}_4\text{S}_2\text{MgS}$, As_2S_5 ? — Man fügt zu der gemischten wässrigen Lösung von Fünffach-Schwefelarsenammonium und Fünffach-Schwefelarsenmagnesium Weingeist. Nach einigen Augenblicken fällt die drittelsaure Verbindung in zarten, weissen Nadeln nieder. Diese wird an der Luft (durch Verlust von Hydrothion-Ammoniak) langsam in die halbsaure Verbindung zer setzt und gelb. Sie löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Auflösung trocknet beim freiwilligen Verdunsten, unter Verlust von Hydrothion-Ammoniak, zu einer gelben, nicht krystallischen Masse aus, aus deren wässriger Lösung sich durch Weingeist wieder die drittelsaure Verbindung fällen lässt. BERZELIUS.

H. Arsensaure Bittererde - Kalk. — *Berzelit.* — Von 2,52 spec. Gew., weifs, wachsglänzend, leicht zu pulvern. Wird vor dem Löthrohr grau, ohne zu schmelzen, und ohne Wasser zu verlieren. Gibt mit Borax oder Phosphorsalz unter Aufbrausen Arsengeruch und klares Glas. Gibt mit Soda unter Brausen eine durch Mangan grüngefärbte Masse. Löst sich völlig in Salpetersäure. KÜHN (*Ann. Pharm.* 34, 211).

[733]	At.	Berzelit.		KÜHN.
CaO	15	420	22,27	23,22
MgO	14	280	14,84	15,68
MnO	1	36	1,91	2,13
AsO ⁵	10	1150	60,98	58,51
CO ²	(und Spur Fe ² O ³)			0,30
		1886	100,00	99,84

$(3\text{CaO}, \text{AsO}_5) + (3\text{MgO}, \text{AsO}_5)$; ein kleiner Theil der Bittererde durch Manganoxydul vertreten.

Der *Pikropharmakolith* ist gewässerter arsensaure Bittererde-Kalk, worin jedoch der Kalk sehr vorherrscht, und dessen Analyse keine einfache stöchiometrische Formel liefert.

Arsen und Cerium.

A. Arsensaures Ceroxydul. — a. *Halb.* — Durch Digestion des Ceroxyduls mit wässriger Arsensäure. — Weisses; nicht in Wasser lösliches Pulver.

b. *Einfach?* — Durch Auflösen von a in überschüssiger Arsensäure erhält man eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen nicht krystallisiert, sondern eine wasserhelle Gallerte liefert. HISINGER u. BERZELIUS.

B. Zweifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium. — Wie beim Baryum. Roth. BERZELIUS.

C. Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium. — *Halbsaures.* — $2\text{CeS}_2\text{As}_2\text{S}_5$. — Die Lösung des halbsauren Dreifach-Schwefelarsennatriums gibt mit Ceroxydulsalzen einen pomeranzgelben Niederschlag. Derselbe färbt sich beim Trocknen noch schöner. Schmilzt beim anfangenden Glühen zu einer durchsichtigen Materie, welche einen Theil des Operments verliert, doch in der Hitze flüssig und durchsichtig bleibt. Lässt sich durch Rosten an der Luft leicht in schwefelsaures Salz verwandeln. Sehr wenig mit gelber Farbe, in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelcerium. — *sulfarseniat von Cersulfuret.* — *Drittel- und halb-saures.* — Man fällt ein Ceroxydulsalz durch drittel- oder halb-saures Fünffach-Schwefelarsen-

natrium. — In beiden Fällen blassgelber Niederschlag, der beim Trocknen lebhafter gelb wird. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefelcerium*. — *Sulfarseniat von Cersesquisulfuret*. — $2\text{Ce}^2\text{S}^3 + 3\text{AsS}^5$. — Durch Fällen eines Ceroxydsalzes. Gelbweisser, ein wenig in Wasser löslicher, daher bei gröfser Verdünnung nicht erscheinender Niederschlag. BERZELIUS.

Arsen und Yttrium.

A. *Arsensaure Yttererde*. — a. *Drittel?* — Durch Behandlung von b mit Ammoniak. BERZELIUS. — Dasselbe Salz [734] erhält man beim Fällen eines überschüssigen Yttererdesalzes durch halb-arsensaures Natron; der weisse Niederschlag trocknet zu gelbbraunen hornartigen Klumpen zusammen, welche in Salpetersäure erst gallertartig werden, dann sich langsam lösen. BERLIN.

b. *Halb?* — Man fügt zu überschüssigem halb-arsensauren Natron ein Yttererdesalz. — Weisser, schwerer Niederschlag; beim Trocknen sich etwas dunkel färbend, leicht in Salpetersäure löslich, bei deren Abdampfen es als Krystallrinde bleibt. BERLIN.

c. *Einfach?* — Wässrige Arsensäure löst die Yttererde auf; beim Erhitzen der Lösung fällt arsensaure Yttererde als weisses Pulver nieder. EKEBERG.

B. *Dreifach-Schwefelarsenyttrium*. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit neutralen Yttererdesalzen, ohne Hydrothion zu entwickeln, einen hellgelben Niederschlag, von welchem ein Theil mit gelber Farbe gelöst bleibt. Der Niederschlag ist auch nach dem Trocknen gelb; er entwickelt mit Säuren wenig Hydrothiongas, und wird durch Ammoniak, unter Abscheidung der Yttererde, zer setzt. BERZELIUS.

C. *Fünffach-Schwefelarsenyttrium*. — Yttererdehydrat mit Wasser und Fünffach-Schwefelarsen digerirt, löst mit gelber Farbe ein wenig von diesem auf, das durch Säuren wieder gefällt werden kann. Durch die Lösung des drittel- oder halb-sauren Fünffach-Schwefelarsennatriums werden die Yttererdesalze nicht getrübt. BERZELIUS.

Arsen und Glycium.

A. *Arsen-Glycium*. — Beide Metalle vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuerentwicklung zu einer nicht geschmolzenen, grauen pulverigen Legirung, welche mit Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt. WÖHLER.

B. *Arsensaure Süfserde*. — Die *halb-saure* ist nicht in Wasser löslich; sie löst sich in überschüssiger Arsensäure zu einem *sauren*, nicht krystallisirbaren Salze. BERZELIUS.

C. u. D. *Dreifach-Schwefelarsenglycium* und *Fünffach-Schwefelarsenglycium*. — Wie beim Yttrium. BERZELIUS.

Arsen und Aluminium.

A. *Arsen-Aluminium*. — Das pulverige Gemenge der beiden Metalle bildet in der Glühhitze unter schwacher Feuerentwicklung ein dunkelgraues Pulver, beim Reiben Metallglanz annehmend, schwach nach

Arsenwasserstoffgas riechend, und dasselbe in kaltem Wasser langsam, in warmem schnell entwickelnd. WÖHLER (*Pogg.* 11, 161).

[735] *B. Arsensaure Alaunerde.* — a. *Neutralere.* — Durch doppelte Affinität. — Weißes, nicht in Wasser, aber in Säuren auflösliches Pulver. — Aus der Lösung dieses Salzes in Salzsäure fällt beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak reines Alaunerdehydrat nieder, während alles Arsen als arsenige Säure gelöst bleibt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 76).

b. *Saure.* — In Wasser löslich, nicht krystallisirend.

Die Verbindungen von Schwefelaluminium mit Schwefelarsen sind zweifelhaft. BERZELIUS.

Arsen und Thorium.

Arsensaure Thorerde. — Durch doppelte Affinität; weißer flockiger Niederschlag, in Wasser und wässriger Arsensäure nicht löslich. BERZELIUS.

Arsen und Zirkonium.

A. Arsensaure Zirkonerde. — Durch doppelte Affinität. — Nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

B. Zweifach-Schwefelarsenzirkonium. — $2ZrS, AsS^2$. — Die in Wasser gelöste Kaliumverbindung gibt mit Zirkonerdesalzen einen dunkelbraunen, durchscheinenden, sich langsam absetzenden Niederschlag. BERZELIUS.

C. Dreifach-Schwefelarsenzirkonium. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit Zirkonerdesalzen einen pomeranzgelben Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird, und nicht durch Säuren zersetzbar ist; die überstehende Flüssigkeit ist gelb, weil sie ein wenig von dieser Verbindung gelöst behält. BERZELIUS.

D. Fünffach-Schwefelarsenzirkonium. — Sowohl die in Wasser gelöste drittel-saure, als die halb-saure Natriumverbindung gibt mit den Zirkonerdesalzen erst nach einigen Augenblicken einen citrongelben, nach dem Trocknen pomeranzgelben Niederschlag, welcher, gleich dem Schwefelzirkonium, durch Säuren nicht zersetzt wird. BERZELIUS.

Arsen und Silicium.

A. Arsensaure Kieselerde? — Schmelzende Arsensäure vereinigt sich mit der Kieselerde der irdenen Tiegel zu einem Glase, welche je nach seinem Kieselerdegehalt in Wasser löslich oder nicht löslich ist. Nach SCHÜCKEL hält dieses Glas arsensaure Alaunerde. Nach Demselben zeigt die wässrige Arsensäure keine Einwirkung auf das Kieselerdehydrat.

B. Arsenige Säure enthaltendes Glas. — Das Glas wird durch Zusatz einer größeren Menge von arseniger Säure milchig.

Arsen und Titan.

Arsensaures Titanoxyd. — Arsensäure schlägt aus den Titanoxydsalzen weißse, der gefällten Alaunerde ähnliche [736] Flocken nieder, die zu einer glänzenden, glasartigen Masse eintrocknen, und sich sowohl in überschüssiger Titanlösung, als in überschüssiger Arsen-

säure lösen. Enthält die Titanlösung Eisenoxyd, so fällt dieses zugleich nieder. H. ROSE.

Arsen und Molybdän.

A. *Arsensaures Molybdänoxydul*. — Verhält sich ganz wie das phosphorsaure Molybdänoxydul. BERZELIUS.

B. *Arsensaures Molybdänoxyd*. — a. *Einfach*? — Man fällt salzsaures Molybdänoxyd durch halb-arsensaures Natron.

b. *Saures*. — Die Lösung des Molybdänoxydhydrats in überschüssiger Arsensäure hat grofse Neigung, blau zu werden, selbst beim freiwilligen Verdunsten. Sie bildet mit Ammoniak eine tief rothe Lösung, die an der Luft nichts absetzt, aber sich allmählig entfärbt. BERZELIUS (Pogg. 6, 346).

C. *Arsensaure Molybdänsäure*. — Beim Behandeln der Molybdänsäure mit Arsensäure erhält man a. eine mehr basische, gelbe, nicht in Wasser lösliche Verbindung, und b. eine einen Ueberschuss von Arsensäure haltende Auflösung. Letztere, zur Syrupdicke gebracht, gibt Krystalle; Weingeist zersetzt dieselben, weifse Flocken abscheidend, die sich jedoch später auch lösen; die erhaltene weingeistige Lösung wird beim Abdampfen blau und gibt keine Krystalle mehr. BERZELIUS (Pogg. 6, 383).

D. *Dreifach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelmolybdän*. — Das mit Operment gesättigte Hydrothion-Natron schlägt aus der in Salzsäure gelösten Molybdänsäure ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver nieder, welches bei der Destillation Operment [und Schwefel?] leicht verliert, und Zweifach-Schwefelmolybdän lässt. BERZELIUS.

Wässriges Fünffach-Schwefelarsennatrium liefert mit Molybdänsäurelösung eine gelbbraune Flüssigkeit, welche allmählig dunkler wird, ohne einen Niederschlag zu geben. BERZELIUS.

Arsen und Vanad.

A. *Arsensaures Vanadoxyd*. — a. *Basischeres*. — Wässrige Arsensäure, mit Vanadoxydhydrat gesättigt, liefert beim Abdampfen, neben Krystallkörnern von b, eine leicht in Wasser lösliche gummiartige Masse. — b. *Saureres*. — Die Lösung des Oxydhydrates in überschüssiger Arsensäure setzt beim Abdampfen eine aus kleinen hellblauen Krystallkörnern bestehende Rinde ab, durch Waschen mit Wasser leicht von der sauren Mutterlauge zu befreien. Das Salz löst sich selbst in kochendem Wasser, oder in Wasser, welches Arsensäure hält, höchst langsam auf; aber einmal gelöst, scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab, wohl aber beim Weingeistzusatz. Salzsäure löst es schnell. BERZELIUS.

[737] B. *Arsensaure Vanadsäure*. — Man dampft die Lösung des arsensauren Vanadoxyds in Salpetersäure ab, bis sie roth geworden ist und Salpetersäure-Dämpfe entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich, eine citrongelbe Verbindung ab, von den Verhältnissen der phosphorsauren Vanadsäure. BERZELIUS (Pogg. 22, 31 u. 42).

Schwefelsaures Vanadoxyd gibt mit wässrigem Fünffach-Schwefelarsennatrium keinen Niederschlag, aber die vorher blaue Lösung wird farblos. BERZELIUS.

Arsen und Chrom.

Salzsaures Chromoxyd, mit arsenigsaurem Ammoniak gemischt, ist durch Ammoniak nicht mehr fällbar. BONNET (Pogg. 37, 303).

A. *Arsensaures Chromoxyd.* — Arsenisaures Kali fällt die Chromoxydsalze äpfelgrün. MOSER. [Fügt man wässrige arsenige Säure zu einer Lösung von einfach-chromsaurem Kali, so wird die Flüssigkeit schön grün und geseht nach wenigen Minuten zu einer zitternden Gallerte, welche beim Trocknen bei 100° einen Körper gibt, dessen empirische Formel $= 3\text{AsO}^5 + 4\text{KO} + 3\text{Cr}^2\text{O}^3 + 10\text{Aq}$ ist. Beim Vermischen der Flüssigkeiten in umgekehrter Weise entsteht nur die grüne Farbe, aber kein Niederschlag. SCHWEIZER (J. pr. Chem. 39, 267) W.]

B. *Dreifach-Schwefelarsen - Anderthalb - Schwefelchrom.* — $2\text{Cr}^2\text{S}^3, 3\text{AsS}^3$. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothion-Natron gibt mit Chromoxydsalzen einen schmutzig graugelben, nach dem Trocknen grüngelben Niederschlag. Dieser schmilzt in der Hitze, entwickelt Operment und lässt einen glänzenden, dunkelgrauen Rückstand von grünlichgrauem Pulver. Dieser entwickelt beim stärkeren Erhitzen noch mehr Operment und lässt eine graue, pulvrige, zart anzuühlende Verbindung von viel Schwefelchrom und wenig Schwefelarsen, welche, an der Luft erhitzt, unter Entwicklung arseniger und schwefliger Säure, zu Chromoxyd verbrennt. BERZELIUS.

C. *Fünffach - Schwefelarsen - Anderthalb - Schwefelchrom.* — Chromoxydsalze geben mit wässrigem drittel- oder halb-sauren Fünffach-Schwefelarsennatrium einen schmutziggelben Niederschlag. BERZELIUS.

Arsen und Uran.

A. *Arsensaures Uranoxydul.* — a. *Drittel.* — Man fällt die Lösung von b in Salzsäure durch überschüssiges Ammoniak. Grüner, sehr voluminöser Niederschlag, nach dem Glühen 66,73 Proc. Uranoxydul haltend. — b. *Halb.* — Salzsaures Uranoxydul wird durch halb-arsensaures Natron vollständig gefällt. Der grüne Niederschlag entwickelt beim Erhitzen 12,54 Proc. Wasser, ist also $2\text{UO}, \text{AsO}^5 + 4\text{Aq}$. Beim Glühen sublimiren sich aus ihm einige Krystalle von arseniger Säure, während Uranoxyd entsteht. Der Niederschlag tritt seine Säure an Kalilauge ab. Er löst sich leichter in Salzsäure als das phosphorsaure Uranoxydul. RAMMELSBURG (Pogg. 59, 26).

B. *Arsensaures Uranoxyd.* — Hellgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

[Nach WERTHER bildet die Arsensäure mit dem Uranoxyde 2 Verbindungen, die den phosphorsauren Salzen dieser Base entsprechen.

a. *Halb.* Wird wie das halb-phosphorsaure Uranoxyd erhalten. Phosphorsäure fällt aus essigsaurem Uranoxyd eine gelbe Verbindung von folgender Zusammensetzung:

	Berechnung	WERTHER.
$2\text{U}^2\text{O}^3$	288	59,40
AsO^5	115	23,83
9HO	81	16,77
$(2\text{U}^2\text{O}^3, \text{HO}) \text{AsO}^5 + 8\text{HO}$	484	100,00
		100,00

Das Salz verliert bei 120° 51,1 Proc. Wasser (8 At.).

b. *Einfach.* Man läßt überschüssige Arsensäure mit reinem, essigsaurem oder salpetersaurem Uranoxyd verdunsten und den Rückstand über Vitriolöl trocknen. Kleine gelbe Krystalle mit 5 At. Wasser, von denen 3 bei 150° entweichen.

			WERTHER.
U ² O ³	144	47,25	48,2
AsO ⁵	115	37,92	38,2
5 HO	45	14,83	14,0
(U ² O ³ , 2HO)AsO ⁵ + 3HO		304	100,0
			100,4

c. *Arsensaures Uranoxyd-Natron.* — Beim Vermischen von salpetersaurem Uranoxyd mit überschüssigem basisch-arsensaurem Natron 3NaO, AsO⁵, wird alles Uranoxyd als blassgelbes drittel-saures Salz gefällt, worin 1 At. Uranoxyd durch Natron ersetzt ist.

			WERTHER.
NaO	31,2	6,4	5,9
2 U ² O ³	288,0	60,0	60,7
AsO ⁵	115,0	24,2	23,5
5 HO	45,0	9,4	9,9
(NaO, 2 U ² O ³) AsO ⁵ + 5 HO		479,2	100,0
			100,0

In WERTHERS Analyse wurde die Arsensäure durch den Verlust bestimmt.

Alle Alkalien und besonders Ammoniak haben große Neigung durch Substitution in die Verbindungen der Arsen- und Phosphorsäuren einzutreten. WERTHER. W.]

[738] D. *Dreifach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefeluran.* — Mit Operment gesättigtes Hydrothion-Natron erzeugt mit Uranoxydsalzen einen dunkelgelben, nach dem Trocknen grüngelben Niederschlag, der ein schmutzig hellgelbes Pulver liefert. Derselbe wird, bei abgehaltener Luft erhitzt, halbflüssig, verliert einen Theil des Operments und geht endlich nach anhaltendem starken Glühen in eine ungeschmolzene, poröse, graubraune Masse über, welche eine *basischere Verbindung* zu sein scheint. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsen-Anderthalb-Schwefeluran.* — Wässriges drittel- oder halb-saures Fünffach-Schwefelarsennatrium schlägt aus Uranoxydsalzen eine schmutziggelbe Materie nieder, die nach dem Trocknen dunkelgelb erscheint, und in überschüssigem Fünffach-Schwefelarsennatrium mit dunkelbraungelber Farbe löslich ist. BERZELIUS.

Arsen und Mangan.

A. *Arsen-Mangan.* — Das natürliche gleicht dem Pyrolusit; spec. Gew. 5,55; hart, grauweiß. Bedeckt sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver. Schmilzt auf Platinblech und verbindet sich mit ihm; brennt vor dem Löthrohr mit blauer Flamme, Knoblauchgeruch und Erzeugung weißer Nebel von arseniger Säure. Löst sich vollständig in Salpetersalzsäure oder in größeren Mengen von Salpetersäure. KANK (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 381; auch *Pogg.* 19, 145). — Vielleicht ein Gemeng.

			KANK.
2 Mn	56	42,75	45,5
As	75	57,25	51,8
Fe	.	.	Spur
Mn ² As		131	100,00
			97,3

B. *Arsensaures Manganoxydul.* — a. *Halb.* — Die Arsensäure trübt nicht das salzsaure, aber das essigsaure Manganoxydul. — 1. Durch doppelte Affinität. — 2. Durch Behandeln des kohlensauren Manganoxyduls mit nicht zu viel wässriger Arsensäure. — Weiße, nach (2) dargestellt, krystallischkörnig. Wird durch Glühhitze nicht zersetzt, SCHEELE (*Opusc.* 2, 66), sondern schmilzt zu einem leichtflüssigen dunkelrothen Glase, welches nur bei Zusatz von Kohle das Arsen, und zwar vollständig, entwickelt. LIEBIG (*Handwörterbuch* 1, 507). Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure und in Schwefelsäure.

[b. *Zweidrittel.* — Man fällt eine Manganoxydullösung mit halb-arsenigsaurem Ammoniak. Blass arsenfarbener Niederschlag, der an der Luft bald braun wird, aber bei abgeschlossener Luft ausgewaschen und über Vitriolöl getrocknet, nur oberflächlich braun gefärbt ist. STEIN.

	Berechnung.		STEIN.
3MnO	108	29,69	30,73
2AsO ³	198	58,50	56,43
5HO	45	11,81	12,84
3MnO, 2AsO ³ + 5HO	351	100,00	100,00

Verliert bei 100° 1 At. Wasser; wird bei stärkerem Erhitzen zu Arsenmangan und arsensaurem Manganoxydul. [L.]

c. *Einfach.* — Die Manganoxydulsalze werden durch einfach-arsensaures Natron nicht gefällt. PFAFF. Das Salz a löst sich in wässriger Arsensäure. JOHN.

C. *Zweifach-Schwefelarsenmangan.* — Dunkelrother Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsenmangan.* — Das mit Operment gesättigte Hydrothion-Natron schlägt aus neutralen Manganoxydulsalzen eine morgenrothe Substanz nieder, [739] welche beim Trocknen dunkler wird und ein schön pomeranzengelbes Pulver liefert. Sie verwandelt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen, unter Entwicklung von Operment, in eine nicht weiter zersetzbare, unschmelzbare, gelbgrüne, pulvrige Verbindung von viel Schwefelmangan und wenig Operment, aus welcher Salzsäure, unter Hydrothionentwicklung, Manganoxydul löst, Operment abscheidend. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsenmangan.* — a. *Sechstel-saures.* — 6MnS, AsS⁵. — Man digerirt das gelbe Pulver von b mit starkem Ammoniak, welches Fünffach-Schwefelarsen auszieht. Es bleibt ein luftbeständiges, ziegelrothes Pulver, nach dem Trocknen blass ziegelroth, etwas in Wasser löslich, welches, an einem Punkte entzündet, zu verbrennen fortfährt.

b. *Halb-saures.* — 2MnS, AsS⁵. — Man digerirt frisch gefälltes gewässertes Schwefelmangan mit Fünffach-Schwefelarsen und Wasser. Die neue Verbindung löst sich theils im Wasser, theils bleibt sie als ein gelbes Pulver liegen, das sich in mehr Wasser ebenfalls löst. Die Auflösung lässt beim Abdampfen Schwefel fallen und setzt dann eine citrongelbe Masse ab, welche wegen einiger Zersetzung nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. Säuren fällen aus der Auflösung Fünffach-Schwefelarsen, und entwickeln Hydrothion. — Beim Kochen von kohlensaurem Manganoxydul mit Fünffach-Schwefelarsen und Wasser erhält man dieselbe Verbin-

dung, jedoch bildet sich zugleich arsensaures Manganoxydul. — Das wässrige Fünffach-Schwefelarsennatrium fällt nicht die Manganoxydulsalze. **BERZELIUS.**

F. Arsensaures Manganoxydul - Ammoniak. — Fügt man zu wässriger Arsensäure oder arsensaurem Ammoniak, am besten in der Wärme, ein Gemisch von salzsaurem Manganoxydul und Ammoniak, so fällt flockiges arsensaures Manganoxydul nieder, welches sich nach einiger Zeit in das krystallische Doppelsalz verwandelt. Dieses wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen. — Theils rothweißes Krystallpulver, theils kleine röthliche Krystallkörner. Luftbeständig. Verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und lässt halb - arsensaures Manganoxydul. Entwickelt mit Kali Ammoniak, unter Bildung von arsensaurem Kali und Abscheidung von Manganoxydulhydrat. Löst sich leicht in verdünnten Säuren, nicht in Wasser und Weingeist. **OTTO (J. pr. Chem. 2, 414).**

	OTTO.		
NH ³	17	5,30	5,62
2 MnO	72	22,43	22,81
AsO ⁵	115	35,82	36,89
13 HO	117	36,45	34,68
NH ³ O, 2MnO, AsO ⁵ + 12 Aq	321	100,00	100,00

[740] Die Annahme von nur 12 At. Wasser im Salze entspricht genauer der Analyse von **OTTO**; aber er hält es selbst für möglich, dass das von ihm bei 16° getrocknete Salz etwas Wasser verloren habe; bei 13 At. Wasser entspricht dieses Salz völlig dem phosphorsauren Bittererde - Ammoniak.

Fernere Verbindungen des Arsens.

Mit Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium zu weissen, meistens spröden und leicht schmelzbaren Metallgemischen, die durch Glühen, bei abgehaltener Luft, ihr Arsen nicht, oder nur theilweise verlieren, aber bei Luftzutritt dasselbe theils als arsenige Säure entwickeln, theils als arsensaure Metalloxyde zurückhalten. Mit Salpeter und kohlensaurem Kali zugleich geglüht, liefern sie arsensaures Kali, und mit Kalischwefelleber Schwefelarsenkalium, die sich durch Wasser ausziehen lassen.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

A N T I M O N .

BERGMAN de antimonialibus sulphuratis. *Opusc.* 3, 164.

THENARD. *Ann. Chim.* 32, 257.

PROUST. *A. Gehl.* 5, 543. — Ferner: *Gilb.* 25, 186.

BERZELIUS Oxyde des Antimons. *Schw.* 6, 144 u. 22, 69. — Schwefelantimon. *Schw.* 34, 58. — *Pogg.* 20, 365; 37, 163. — Flusssaures Antimon. *Pogg.* 1, 34 u. 200.

BERTHIER. Antimon und Schwefelantimon. *Ann. Chim. Phys.* 22, 239 u. 25, 379.

H. ROSK. Verbindungen des Antimons mit Chlor und Schwefel. *Pogg.* 3, 441.

VAUQUELIN. Antimonkalium. *Ann. Chim. Phys.* 7, 32; auch *Schw.* 21, 219.

SERULLAS. Antimon - Kallum und - Natrium. *J. Phys.* 91, 123; 93, 115; auch *Ann. Chim. Phys.* 18, 217. Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 21, 198; *Ausz. Kastn. Arch.* 1, 113.

PAGENSTECHEK. Schwefel-Antimonmetalle. *Repert.* 14, 212.

RAMMELSBURG. Schwefel-Antimonmetalle. *Pogg.* 52, 193.

MITTSCHERLICH. *J. pr. Chem.* 19, 455; auch *Ann. Chim. Phys.* 73, 394.

CAPITAINE. *J. Pharm.* 25, 516; auch *J. pr. Chem.* 18, 449.

LIEBIG. *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie.* 1, 414.

Ueber Antimonwasserstoffgas: L. THOMPSON. *Phil. Mag.* J. 10, 353; auch *J. pr.*

Chem. 11, 369. — PFAFF. *Pogg.* 42, 339. — SIMON. *Pogg.* 42, 369. —

A. VOGEL. *J. pr. Chem.* 13, 57. — LASSAIGNE. *J. Chim. med.* 16, 638; 17,

440. — L. A. BUCHNER. *Repert.* 63, 250.

[741] Ueber *Mineralkermes* und *Goldschwefel*, alphabetisch: BRANDES. *Br. Arch.* 37, 257. — SCHW. 62, 209. — BUCHNER. *Repert.* 13, 169 u. 203. — BUCHOLZ, Sohn. *Bert. Jahrb.* 29, 1, 26. — CLUZEL. *Ann. Chim.* 63, 155. — DUFLOS. *Br. Arch.* 31, 94; 36, 278. — SCHW. 62, 210; 67, 269. — KASTN. *Arch.* 19, 61 u. 289. — FOURCROY. *Crell Ann.* 1788, 1, 423. — FUCHS. *Pogg.* 31, 578. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 42, 87; auch *Schw.* 57, 252; auch *Pogg.* 17, 320. — GEIGER. *Repert.* 9, 274. — *Mag. Pharm.* 29, 229. — GROSSFROY. *Mém. de l'acad. de Paris* 1734, 593; 1735, 94. — HENNINGMAN. *Taschenb.* 1822, 184. — O. HENRY. *J. Pharm.* 14, 545; auch *N. Tr.* 18, 2, 194. — JAHN. *N. Br. Arch.* 22, 43. — LIEBIG. *Mag. Pharm.* 35, 120. — *Ann. Pharm.* 7, 1; 31, 57. — OTTO. *Ann. Pharm.* 26, 88. — PAGENSTECHEK. *Repert.* 14, 194 u. 545. — PHILLIPS. *Ann. Phil.* 25, 378. — RAMMELSBURG. *Pogg.* 52, 204. — ROBQUET. *Ann. Chim.* 81, 317. — H. ROSE. *Pogg.* 17, 324; 28, 481; 47, 323. — SCHRADER. *N. Gehl.* 3, 159. — SOUBEIRAN. *J. Pharm.* 27, 294. — THENARD. *Ann. Chim.* 32, 257; auch *A. Tr.* 9, 1, 174. — THOMSON. *Schw.* 17, 396; auch *Ann. Chim.* 93, 138. — THOMSDORFF. *A. Tr.* 8, 1, 128. — A. VOGEL. *Schw.* 33, 291.

[POGGIALE *Compt. rend.* 20, 1180. Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 243.

FREMY *N. Ann. Chim. Phys.* 33, 404. Auch *J. pr. Chem.* 45, 209. W.]

Spießglanz, Spießglas, Spießglanzkönig, Antimonium, Antimoine, Stibium.

Geschichte. Nur einige Verbindungen des Antimons scheinen den Alten bekannt gewesen zu sein, nicht das reine Antimon, dessen Darstellung nebst der von vielen Verbindungen zuerst BASILIUS VALENTINUS gegen das Ende des 15. Jahrhunderts beschrieb. Durch BROUST und vorzüglich BRAZELIUS wurden die Oxydationsstufen des Antimons und mehrere andere seiner Verbindungen ausgemittelt.

Vorkommen. Selten gediegen; als Antimonoxyd; als antimonige Säure oder Antimonsäure; als antimonigsaurer Kalk? besonders häufig als Schwefelantimon; *) als Schwefelantimon, mit andern Schwefelmetallen verbunden: im Federerz, Jamesonit, Plagionit, Zinkenit, Boulangerit, Berthierit, Bournonit, Antimonkupferglanz, Fahlerz, Miargyrit, dunkeln Rothgültigerz, Sprödglaserz, Polybasit; in Verbindung mit einem andern Metalle im Arsenantimon, Antimounickel und Antimonsilber; mit einem andern Metall und einem Schwefelmetall zugleich im Nickelspießglanzerz.

[BAUR fand Antimon in einer Mineralquelle bei Schupfheim im Canton Luzern, WALCHNER, WILH. und FRESSENIUS in dem Absatze des Wiesbadener Kochbrunnens, WILH. in den Rippoldsauer Quellen; BLEY u. DIESEL im Ocher der Badequelle von Alexisbad, DAUBRÉE in verschiedenen Steinkohlen, im Basalt vom Kaiserstuhl und im Meerwasser. L.]

*) Alles im Handel vorkommende deutsche und französische Schwefelantimon, mit Ausnahme des von Montluçon Dpt. de l'Ailier, enthält Arsen, $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{20}$ betragend. Metallisches Antimon, Flores Antimonii, basisch-schwefelsaures Antimonoxyd, Kermes, Sulphur auratum, Vitrum und Crocus Antimonii, Antimonium diaphoreticum ablutum, — alle diese Präparate, aus arsenhaltigem Schwefelantimon dargestellt, enthalten Arsen (das metallische Antimon $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{200}$, der Kermes $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{600}$); nicht der krystallisierte Brechweinstein (wo das Arsen in der Mutterlauge bleibt) und der Pulvis Algaroth. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 18, 217). Die größeren Krystalle des Brechweinsteins, die sich vorzüglich in der Mutterlauge bilden, halten ebenfalls Arsen. MARTIUS.

Darstellung. 1. Gepulvertes graues Schwefelantimon, dem etwa, um das Zusammenkleben zu verhindern, $\frac{1}{2}$ Th. Kohlenstaub zugefügt ist, wird bei gelindem Feuer, welches man allmählig verstärkt, jedoch so, dass keine Schmelzung eintritt, [742] unter beständigem Umrühren (im Kleinen auf einem Röstscherben, im Großen in einem Flammofen) geröstet. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, und es bleibt ein Gemenge von antimoniger Säure mit wenig Antimonoxyd (nach GERGER und REIMANN, *Mag. Pharm.* 17, 136, ungefähr $\frac{1}{6}$ betragend) und sehr wenigem unzersetzt gebliebenen Schwefelantimon, die *Calx Antimonii grisea*, s. *per se*, oder *Cinis Antimonii*, welches mit $\frac{1}{2}$ Th. Weinstein oder mit 1 Th. Kohle und $\frac{1}{2}$ Pottasche, oder mit, von wässrigem kohlensauren Natron durchdrungenem, Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel bei schwacher Glühhitze geschmolzen, dann in einen erwärmten, mit Talg überzogenen, gelinde zu klopfenden Gießspuckel ausgegossen wird, in welchem sich das Metall zu unterst senkt. Darüber befindet sich eine aus kohlensaurem Alkali, Schwefelantimon-Schwefelkalium (oder Natrium) und Kohle bestehende Schlacke. Die Kohle entzieht dem Antimon und einem Theile des Alkali's den Sauerstoff, und das Kalium oder Natrium nimmt aus dem einen Theile des noch vorhandenen Schwefelantimons Schwefel auf und vereinigt sich dann als Schwefelmetall mit dem andern Theile. — 2. 8 Th. Schwefelantimon werden mit 6 Th. Weinstein in einem Tiegel fast bis zum Glühen erhitzt, worauf man noch 2 bis 3 Theile Salpeter hinzufügt, bis durch denselben die Masse vollständig flüssig gemacht ist. Oder das Gemenge von 8 Th. Schwefelantimon, 6 Weinstein und 3 Salpeter wird nach und nach in einen, im Ofen befindlichen, glühenden Tiegel getragen und kurze Zeit bis zum dünnen Schmelzen erhitzt. Hierauf wird wieder ausgegossen. Man erhält unten Metall, darüber Schwefelantimon-Schwefelkalium, mit Kohle gemengt. Die Kohle des schwarzen Flusses (II, 13) entzieht dem Kali Sauerstoff; das Kalium zersetzt einen Theil des Schwefelantimons, das Metall abscheldend; und das gebildete Schwefelkalium vereinigt sich mit dem unzersetzten Theil des Schwefelantimons. Vielleicht nach folgender Berechnung: $5\text{SbS}^3 + 6\text{KO} + 6\text{C} = 3(2\text{KS}, \text{SbS}^3) + 2\text{Sb} + 6\text{CO}$; hiernach würde man bloß $\frac{2}{5}$ des im Schwefelantimon enthaltenen Antimons metallisch erhalten, oder von 100 Th. Schwefelantimon 29,15 Metall. Dieses entspricht der Erfahrung, zufolge welcher 100 Th. Schwefelantimon 27 Antimon liefern. Lässt man bei dieser Weise den Salpeter weg, so erhält man dagegen nach LIEBIG von 100 Th. Schwefelantimon 45 Antimon. — 3. 8 Th. Schwefelantimon, mit 8 Th. trockenem kohlensauren Natron und 1 Th. Kohle innig gemengt, im irdenen Tiegel, unter Umrühren mit einem Holzstab, geschmolzen, bis die Masse ruhig fließt, dann in den Gießspuckel gegossen, liefern 5,7 Th. (71 Proc.) Antimon, durch Schmelzen mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts an Salpeter von Eisen und Kupfer zu reinigen. DUFLOS (*Br. Arch.* 36, 277; 38, 158). — Es kommen hierbei auf 1 At. Dreifach-Schwefelantimon etwas mehr als 3 At. kohlensaures Natron und Kohle, woraus das zur Entziehung sämtlichen Schwefels nöthige Natrium entwickelt wird. $\text{SbS}^3 + 3\text{NaO} + 3\text{C} = \text{Sb} + 3\text{NaS} + 3\text{CO}$. — Man muss lange schmelzen, wobei die Masse leicht übersteigt und auch Antimon verbrennt; man erhält nur 66 Proc. Antimon, noch alle die Metalle haltend, welche das Schwefelantimon verunreinigten. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120). — 4. Man erhitzt 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon in einem sehr gut bedeckten [743] Tiegel mit höchstens 82 Th. (3 At.) Eisenfeile oder Eisennägeln bis zum heftigen Glühen und lässt erkalten. $\text{SbS}^3 + 3\text{Fe} = \text{Sb} + 3\text{FeS}$. Das Eisen entzieht schon in schwacher Hitze sämtlichen Schwefel; doch ist starke Hitze nöthig, damit das Schwefeleisen schmelze, und sich

das Antimon als eine besondere Schicht unter dasselbe begeben; bei dieser hohen Temperatur kann, wenn der Tiegel nicht gut bedeckt ist, Antimon verbrennen; eine Schicht Kohlepulver über das Gemenge ist daher dienlich. — Zusatz von kohlen-saurem Kali oder Natron oder von Salpeter erleichtert die Schmelzung, indem hierdurch Schwefel-eisen - Kallum oder - Natrium entsteht, welches leichter, als reines Schwefel-eisen, schmelzbar ist. Man fügt z. B. zu 100 Th. Schwefelantimon und 33 Eisen, wenn sie heftig glühen, 22 Salpeter; oder zu 100 Th. Schwefelantimon und 47 Eisen 6 Salpeter; oder man schmelzt sogleich zusammen: 100 Th. Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 bis 50 trocknes kohlen-saures Kali und 2 bis 5 Kohle; am vortheilhaftesten endlich fand BERTHIER: 100 Th. Schwefelantimon, 55 bis 60 Hammerschlag, 45 kohlen-saures Kali und 10 Kohle, wodurch 69 Antimon erhalten werden, nur dass die Masse bedeutend aufschäumt. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 120) gibt dieser Methode den Vorzug; doch liefert auch sie aus bleihaltendem Schwefelantimon ein bleihaltiges Antimon (*Ann. Pharm.* 22, 62). — 100 Th. Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 trocknes schwefel-saures Natron und $2\frac{1}{2}$ Kohle liefern 60 bis 64 Antimon. LIEBIG (*Handwörterb.*). — Auch liefert die nach (2) erhaltene Schlacke beim Schmelzen mit Eisen noch viel Antimon, indem das Schwefelantimonkallum in Schwefelarsenkallum übergeht.

Das nach (1), (2) und (3) erhaltene Antimon, der *Regulus Antimonii simplex s. vulgaris*, welcher, im Giefspuckel erstarrt, auf der oberen Fläche ein sternförmiges Gefüge zeigt, und deshalb *Regulus Antimonii stellatus* genannt wurde, kann Schwefel, Kallum, Arsen, Blei, Eisen und Kupfer enthalten; das nach (4) bereitete Antimon, *Regulus Antimonii martialis*, viel Eisen, besonders wenn dieses im Ueberschuss angewandt wurde. Schmelzen des gepulverten Antimons mit Schwefelantimon befreit es von Eisen; Schmelzen mit kohlen-saurem Kali von Schwefel; Schmelzen mit Salpeter von Schwefel und von Kallum; Schmelzen mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Antimonoxyd nach BREZELIUS von Schwefel, Kallum, Arsen und Eisen.

Durch Schmelzen des Schwefelantimons oder der bei (2) erhaltenen Schlacke mit Zinn, Blei, Kupfer, Silber u. s. w. stellte man ehemals noch den *Regulus Antimonii jovialis, saturninus, venereus, lunaris* etc. dar, ein Antimon, welches etwas von diesen Metallen enthalten konnte.

Reinigung. 1. Nach folgender Weise wird das käufliche, so wie das im Kleinen bereitete Antimon von Schwefel, Arsen, Eisen (wenn es nicht zu viel beträgt) und Kupfer völlig befreit, nur nicht von Blei. Man hat daher solches Antimon hierzu anzuwenden, welches kein Blei hält. Man schmelzt 16 Th. grobzerschlagenes Antimon mit 1 Th. grauem Schwefelantimon und 2 Th. trockenem kohlen-saurem Natron im hessischen Tiegel 1 Stunde lang, unter sorgfältiger Verhütung des Hineinfallens von Kohle, zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel, trennt die Schlacke genau vom Metall, zerstößt dieses wieder gröblich, schmelzt es mit $1\frac{1}{2}$ Th. trockenem kohlen-saurem Natron 1 Stunde lang, und so nach dem Erkalten und Entfernen der Schlacke noch einmal mit 1 Th. kohlen-saurem Natron. So erhält man 15 Th. reines Antimon. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 19, 22). Das Schwefelantimon verwandelt die beigemengten Metalle, nur nicht das Blei, in Schwefelmetalle, welche in Verbindung mit Schwefelnatrium in [744] die Schlacke übergehen. Durch das kohlen-saure Natron wird das übrige Arsen als arsen-saures Natron entzogen. — Fällt Kohle hinein, so reducirt diese aus dem gebildeten arsen-sauren Natron Arsen, welches dann wieder das Antimon verunreinigt. LIEBIG. Daher passt auch nicht ein Graphittiegel, durch welchen auch Natrium reducirt wird, welches sich dem Antimon beimischt. ANTHON (*Repert.* 59, 240). — Ist das käufliche Antimon durch Eisen dargestellt, und daher eisen-reicher, so muss beim ersten Schmelzen eine grössere Menge Schwefelantimon zugefügt werden, in einem dem Eisen ungefähr entsprechenden Verhältnisse (auf 16 Th. Antimon, 4 Schwefelantimon und 4 kohlen-saures Natron), und der Verlust an Antimon ist hier grösser. So lange das Eisen nicht entfernt ist, lässt sich auch das Arsen nicht durch kohlen-saures Natron entziehen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 22, 58; *Handwörterb.* 1, 416). — vergl. BUCHNER (*Repert.* 58, 267). —

2. Man reducirt gut gewaschenes Algarothpulver durch Alkali und Kohle. Auf diese Weise wird alle Verunreinigung mit schweren Metallen beseitigt. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 127) digerirt 1 Th. feingepulvertes graues Schwefelantimon oder Spießglangglas mit 2 Th. Kochsalz, 3 Vitriolöl und 2 Wasser 8 Stunden lang, kocht 1 Stunde lang, mischt die Flüssigkeit mit so viel Wasser, als ohne bleibende Fällung möglich ist, filtrirt, schlägt durch mehr Wasser das Algarothpulver nieder, wäscht es aus, und schmelzt 100 Th. der getrockneten Verbindung mit 80 Th. trockenem kohlensauren Natron und 20 Kohlenpulver 15 bis 20 Minuten; so erhält er 61 Th. reines Antimon. — 3. Aus, durch wiederholtes Krystallisiren gereinigtem, Brechweinstein lässt sich das reinste Antimon darstellen. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 516; auch *J. pr. Chem.* 18, 449).

Reinigung bloß von Arsen. 1. Man mengt 4 Th. gepulvertes käufliches Antimon mit 5 Th. Salpeter und 2 Th. trockenem kohlensauren Natron (ohne kohlensaures Natron bildet sich unlösliches arsensaures Antimonoxyd), trägt das Gemenge in einem glühenden Tiegel, drückt die nach der, ruhig erfolgenden, Verbrennung bleibende Masse zusammen, erhitzt sie $\frac{1}{2}$ Stunde stärker, so dass sie breiartig wird, aber nicht schmilzt, und drückt sie dabei zusammen, so oft sie sich durch Gasentwicklung aufgebläht hat. Hierauf nimmt man sie im noch glühenden, weichen Zustande mit der Spatel heraus, kocht sie nach dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit Wasser, giest dieses nebst dem feineren Pulver ab, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill, und kocht es mit frischem Wasser, mengt dann beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen, befreit das Unlösliche durch wiederholtes Subsidiiren und Decanthiren und zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihzeuge von der alkalischen Flüssigkeit, welche arsensaures Alkali und nur sehr wenig antimonsaures hält. — Das gewaschene saure antimonsaure Kali ist weiß; bei Gehalt an Bleioxyd, welches sich durch Salpetersäure nicht entziehen lässt, gelb. — Man schmelzt es mit der Hälfte Weinstein bei mäßiger Glühhitze, zerstöst das erhaltene Kallum-haltende Antimon und bringt es in Wasser, welches unter Entwicklung reinen Wasserstoffgases das Kallum auszieht. WÖHLER (*Pogg.* 27, 628; auch *Ann. Pharm.* 5, 20). [Nach C. MEYER (*Ann. Pharm.* 27, 628) ist Salpeter hierbei nicht anwendbar, da er durch die Bildung von antimonsaurem Kali die Genauigkeit des Verfahrens beeinträchtigt. MEYER empfiehlt ein Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron, welches eine Masse liefert, aus der Wasser keine Spur von Antimon auflöst. Dieses Verfahren ist so genau, dass es zur Trennung von Antimon und Arsen in der quantitativen Analyse angewendet werden kann; das erhaltene Antimon ist nicht mit Kallum oder Natrium verunreinigt. W.] — Diese Methode ist gut, aber zu kostbar und wegen des umständlichen Auswaschens des antimonsauren Kali's schwierig im Großen auszuführen. Auch bleibt hier sämmtliches Eisen und Kupfer nebst etwas Kallum im Antimon. LIEBIG. — GÖTTING (*Taschenb.* 1780, 96) entzündete ein Gemenge von 16 Th. Schwefelantimon und 20 Salpeter, wusch die Masse mit hellem Wasser aus, schmolz das Ungelöste nach dem Trocknen mit 16 Th. Weinstein und erhielt 9 Th. Antimon, welches auch wohl ziemlich frei von Arsen war. — 2. Man schmelzt 1 Th. gepulvertes Antimon, nach (2) dargestellt, rasch mit $\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurem Kali und giest aus; zerstöst das erhaltene Metall, schmelzt es mit $\frac{1}{4}$ Th. Salpeter, [745] giest aus, zerstöst das Metall wieder, schmelzt es mit $\frac{1}{3}$ Th. Antimonsäurehydrat, giest aus; schmelzt endlich das Metall nach dem Pulvern mit $\frac{1}{3}$ Th. kohlensaurem Kali und giest wieder aus. Hiermit ist alles Arsen entfernt. TH. MARTIUS (*Kastn. Arch.* 24, 253). — 3. Schmelzt man 32 Th. arsenreiches Antimon mit 4 Th. Salpeter, so hält die Schlacke viel arsensaures Kali; das, 30 Th. betragende Metall, mit 3 Salpeter geschmolzen, liefert noch etwas arsensaures Kali und 27 Th. Metall; dieses wieder mit 2 Salpeter geschmolzen, liefert in der Schlacke fast bloß antimonsaures Kali, und völlig arsenfreies Antimon. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali lässt sich das Arsen viel schwieriger entfernen, als durch Schmelzen mit Salpeter. J. A. BUCHNER (*Repert.* 44, 246). — 4. Man erhitzt 1 Th. nach (3) bereitetes Antimon mit $1\frac{1}{2}$ Th. Vitriolöl in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren so lange, als sich schwefligsaures Gas entwickelt, fügt behutsam nach

und nach so viel Wasser hinzu, bis eine grauweiße aufgequollene Masse entstanden ist, mengt diese in einer Schale von Antimon (je nach dem Arsengehalte) mit 0,2 bis 0,4 Th. feingepulvertem Flussspath, und 0,4 bis 0,8 Th. Vitriolöl, erhitzt unter fortwährendem Umrühren, so lange noch Flusssäure nebst Fluorarsen entweicht, mischt den Rückstand allmählig mit Wasser, wäscht durch Decanthiren, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und reducirt das zurückbleibende basischschwefelsaure Antimonoxyd durch Schmelzen mit $\frac{1}{2}$ Th. Weinstein im bedeckten Tiegel. Bei Anwendung einer Bleischale wird Antimon und Arsen reducirt, und daher kein arsenfreies Antimon erhalten. DUFLOS (*Kastn. Arch.* 19, 56; *Ausz. Schw.* 60, 353; ferner *Schw.* 62, 501). vgl. BUCHNER u. HERBRIGER (*Repert.* 38, 381; 44, 246).

Prüfung des Antimons: 1. *Schwefel.* — Das gepulverte Metall, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, entwickelt Hydrothiongas. — 2. *Kalium* oder *Natrium.* — Das Antimon erscheint mehr grau, als weiß, und verliert an der Luft seinen Glanz. Sein Pulver schmeckt alkalisch, röthet feuchtes Curcumapapier, und entwickelt Wasserstoffgas unter Wasser und theilt ihm Alkali mit. — 3. *Arsen.* — Das Antimon verbreitet beim Schmelzen an der Luft Knoblauchgeruch; sein Pulver, mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Th. Salpeter verpufft, dann mit Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches arsensaures und antimonsaures Kali enthält. Dasselbe gibt daher, mit Salzsäure übersättigt und schnell mit Hydrothiongas gesättigt, einen gelbrothen Niederschlag von Fünffach-Schwefelantimon; hierauf schnell filtrirt und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, allmählig einen gelben Niederschlag von Fünffach-Schwefelarsen. Das Antimon, mit gleichviel Weinstein im bedeckten Tiegel geglüht, liefert eine Legirung von Kallum, Arsen und Antimon, welche gepulvert in Wasser Arsenwasserstoffgas entwickelt, durch den Absatz von braunem Arsen beim Verbrennen erkennbar. — 4. *Blei.* — Das gepulverte Metall, mit Salpetersäure fast bis zur Trockne eingekocht, dann mit Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches salpetersaures Bleioxyd hält, und daher durch Schwefelsäure gefällt wird. — Bei großem Bleigehalt setzt die Lösung des Antimons in Salpetersalzsäure beim Erkalten Nadeln von Chlorblei ab. — Hält das Antimon neben dem Blei Schwefel, so bleibt das Blei bei der Behandlung mit Salpetersäure als schwefelsaures Bleioxyd ungelöst. Löst man aus dem Rückstande das Antimonoxyd durch warmes Hydrothionammoniak auf, so bleibt schwarzes Schwefelblei, und bei Gegenwart von Eisen, auch schwarzes Schwefeleisen. LIEBIG. — 5. *Eisen.* — Das gepulverte Metall, mit der 3fachen Menge Salpeter verpufft, und mit kochendem Wasser gewaschen, lässt einen gelblichen Rückstand, aus welchem kochende verdünnte Salzsäure Eisenoxyd zieht, durch schwefelblausaures Kali u. s. w. zu erkennen. — 6. *Kupfer.* — Hat man nach dem bei der Verunreinigung mit Blei angegebenen Verfahren dieses aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelsäure gefällt, so bleibt Kupferoxyd gelöst, durch Hydrothion, Cyaneisenkalium, Ammoniak oder blankes Eisen zu erkennen.

[746] Reines Antimon schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einer glänzenden Kugel, welche völlig mit geruchlosen Dämpfen verbrennt, und sich beim Erkalten mit schönen weißen Nadeln von Antimonoxyd bedeckt; unreines stößt, besonders im Anfang, Knoblauchgeruch aus, überzieht sich mit einer Schlacke von Schwefeleisen, zeigt eine matte Oberfläche, hört auf zu brennen, sobald die Löthrohrflamme nicht mehr einwirkt, und gibt ein gelbes Oxyd. LIEBIG. — Reines Antimon muss nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr zu einer glatten, silberglänzenden Kugel erstarren. CAPITAINE. — Die Auflösung des Antimons in Salpetersalzsäure muss einen gelbrothen Niederschlag mit Hydrothion-Ammoniak geben, in einem Ueberschusse desselben völlig löslich. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefel-Blei, -Eisen oder -Kupfer. H. ROSK.

Eigenschaften. X-System 3- u. 3-gliedrig. Grundform: Spitzes Rhomboeder *Fig.* 151; $r^3 : r^5 = 87^\circ 39'$; außerdem stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 41, dessen Axe die halbe Länge von der des spitzen hat, und bei welchem nach MOHS $r^3 : r^5 = 117^\circ 15'$ ist. BRÜTHAUP (*Schw.* 52, 169). Lässt man geschmolzenes Antimon theilweise erstarren und gießt das noch Flüssige ab, so erhält man kleine spitze Rhomboeder, dem Würfel genähert, *Fig.* 151, $r^3 : r^5 = 87^\circ 28'$, mit einem sehr deutlichen Blätterdurchgang parallel nach p (*Fig.* 152) und 3

minder glänzenden, welche die Schetelkanten wegnehmen, und daher zum stumpfen Rhomboeder führen (z. B. den Abstumpfungsfächen bei Fig. 145 entsprechend). Winkel zwischen dem Haupthätterdurchgang nach p und einem der 3 andern = $142^{\circ} 5'$. MARX (Schw. 59, 211). — Auch H. ROSK (Pogg. 15, 454) und ELSENK (J. pr. Chem. 20, 71) erhielten deutliche Rhomboeder. — HAUT glaubte früher im Antimon die 4 Blätterdurchgänge des regelmässigen Oktaeders und die 6 des Rhombendodekaeders erkannt zu haben. — Spec. Gew. 6,706 KARSTEN, 6,702 BRISSON, 6,712 HATCHETT, 6,715 bei 16° MARCHAND u. SCHEERER, 6,723 BÖCKMANN, 6,860 BERGMAN. Felst man aus reinem Antimon von 6,715 spec. Gew. einen Cylinder, welcher genau in einen Diamantmörser passt, und setzt es darin einem Drucke von 150000 Pfund aus, so wird es zu Pulver zermalmst, welches wieder zu einem ganz festen Stück zusammenklebt, und jetzt 6,714 spec. Gew. zeigt. Eben so gibt käufliches Antimon von 6,696 spec. Gew. nach dem Zermahlen und Zusammenpressen im Diamantmörser ein Stück von 6,693 spec. Gew. Also hat das Antimon im krystallisirten und im zusammengepressten Zustande dasselbe spec. Gew. MARCHAND u. TH. SCHEERER (J. pr. Chem. 27, 207). Nicht sehr hart; sehr spröde und leicht zu pulvern. — Zinnweifs, lebhaft glänzend. Schmilzt nach DALTON bei 432° , nach GUYTON-MORVEAU bei 513° C. Es schmilzt um so leichter, je reiner es ist. CANITAINK. Beim Erstarren dehnt es sich nicht aus. MARX (Schw. 58, 464). — Verdampft bei abgehaltenem Luftzutritt nur in sehr hoher Temperatur, bei Luftwechsel in niedrigerer. Das mit einem Flusse bedeckte Antimon verliert in der heftigsten Weifsglühhitze nicht $\frac{1}{1000}$; aber in einem Strome von Wasserstoffgas lässt es sich in der Weifsglühhitze destilliren. LIEBIG (Handwörterb.).

Verbindungen des Antimons.

Antimon und Sauerstoff.

A. Antimonsuboxyd. $SbO^?$

1. An feuchter Luft überzieht sich das Antimon mit einer dünnen Schicht von Suboxyd und wird dadurch matt [747] und dunkler grau. — 2. Dient eine Antimonstange als positive Elektrode bei der Zersetzung des Wassers, so bedeckt sie sich mit einer bleigrauen, nach dem Trocknen schwarzgrauen Haut. — Um das Suboxyd reichlicher zu erhalten, bringt man in Wasser Antimonpulver, setzt dieses mittelst eines Platindrahtes mit dem + Pole der Säule in Verbindung, und trennt von Zeit zu Zeit das sich bildende blaugraue flockige Pulver durch Schlämmen vom übrigen Antimon. — Nach dem Trocknen ist das Suboxyd schwarzgrau, und nimmt durch den Polirstahl keinen Metallglanz an. — Es zerfällt, mit Salzsäure behandelt, in sich auflösendes Oxyd und in zurückbleibendes Metall. BERZELIUS. — Wird von PROUST als ein Gemenge von Metall und Oxyd angesehen.

B. Antimonoxyd. SbO^3 .

Protoxyde d'Antimoine. — [Antimonige Säure. BERZELIUS. L.] — Findet sich als Weifspiessglanz erz oder Antimonblüthe.

Bildung. 1. Antimon, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit lebhafter, bläulichweifser Flamme, in mässiger Glühhitze mit röthlichem Lichte, zu Antimonoxyd, welches sich an kältere Körper als *Spießglanzblumen*, *Flores antimonii argentei*, *Nix Stibii*

anlegt. Stark glühendes Antimon, auf den Boden geschüttet, zertheilt sich in kleine Tropfen, welche zu verbrennen fortfahren. Antimon, auf einer Kohle vor dem Löthrohre bis zum heftigen Glühen erhitzt, bedeckt sich beim ruhigen Erkalten mit glänzenden Nadeln von Antimonoxyd. — Hält das Antimon nur eine Spur Arsen, so verbrennt es unter Verbreitung von Knoblauchgeruch; ist es rein, so zeigt es nach LIEBIG und CAPITAINE keinen Geruch, nach FRAEF, WÖHLER und MARTIUS einen vom Knoblauchgeruch ganz verschiedenen, eigenthümlichen, welchen MARTIUS mit dem des Scheidewassers vergleicht. — 2. Wasserdampf, über Antimon geleitet, wird erst bei starker Glühhitze in Wasserstoffgas und krystallisirtes Oxyd zersetzt. BERZELIUS, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 362). — Durch Kochen von Antimon mit concentrirter Salzsäure vermochte ich kein Wasserstoffgas zu entwickeln. — 3. In erhitztem Vitriolöl verwandelt sich das Antimon unter Entwicklung schwediger Säure in schwefelsaures Antimonoxyd. — 4. Durch Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxydgas theils in basisch-salpetersaures Antimonoxyd, theils in antimonige oder Antimon-Säure verwandelt. — Salpetersäure, völlig frei von salpetriger, greift bei 20° das Antimon bei keiner Concentration an; nur die stärkste Säure ein wenig, aber ohne Aufbrausen. Auch Salpetersalzsäure wirkt nicht ein, wenn sie so verdünnt und kühl ist, dass sich die Säuren nicht zersetzen; einige Tropfen salpetrige Säure hierzu leiten die Verbindung ein, die sich dann fortpflanzt, während durchgeleitetes Chlorgas hierzu nichts beiträgt. MULLON. — Je kälter und verdünnter die Salpetersäure, desto mehr salpetersaures Antimonoxyd, und desto weniger antimonige Säure bildet sich; aber dem basisch-salpetersauren Antimonoxyd bleibt dann viel Metall beigemengt, welches beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibt. Dass antimonige Säure (antimonsaures Antimonoxyd) und nicht Antimonsäure bei der stärkern Einwirkung der Salpetersäure gebildet [748] wird, ergibt sich aus Folgendem: Mengt man zu reinem Antimonoxyd Antimonsäure, so erhält man beim Kochen mit Weinstein und Wasser eine trübe Lösung; dagegen gibt beigemengte antimonige Säure eine klare, welche zuerst Krystalle von Brechweinstein liefert, dann einen gummiartigen Rückstand lässt. Auf letztere Weise verhält sich das aus Antimon durch Salpetersäure erzeugte Pulver. A. ROSK. (*Pogg.* 53, 161). — 5. Beim Schmelzen von Antimon mit Bleioxyd entsteht Antimonoxyd und Blei. LIEBIG. — 6. Antimonige und Antimon-Säure verwandeln sich beim Glühen mit Antimon oder Schwefelantimon in Oxyd.

Darstellung. 1. Man verbrennt Antimon in einem schief liegenden, der Luft dargebotenen Tiegel, und leitet die davon aufsteigenden Dämpfe durch irdene oder weite gläserne Röhren, in welchen sich die Spiegglanzblumen absetzen. — Als Glasröhren dienen abgesprengte Hälse von Retorten oder Vorlagen. — Wird das Antimon in einem weiten, schief liegenden, lose bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, so bedarf man nicht dieser Röhrenleitung; das Oxyd sublimirt sich im kälteren Theile des Tiegels selbst in glänzenden Nadeln, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt. 8 Th. Metall liefern so über 9 Th. Oxyd. LIEBIG. — Das durch Verbrennen erhaltene Oxyd hält jedoch antimonige Säure beigemengt, welche es strengflüssig macht. H. ROSK. — 2. Man digerirt Antimonoxyd-Chlorantimon mit wässrigem kohlen-sauren Kali oder Natron, und wäscht es gut aus. Auf 20 Th. Aigarothpulver 1 Th. kohlen-saures Natron. — So erhält man reines Oxyd, frei von einer höheren Oxydationsstufe. H. ROSK. — 3. Eben so lässt sich das durch Einkochen von Antimonpulver mit Vitriolöl bis zur Trockne erhaltene schwefelsaure Antimonoxyd behandeln. — Durch bloßes Auskochen mit Wasser wird die Säure minder vollständig entzogen; doch kann man zuerst den größeren Theil durch Wasser ausziehen, so dass dann weniger Alkali nöthig ist. — 4. Man kocht gepulvertes Antimon mit mäfsig starker Salpeter-

säure, bis es in ein weißes Pulver verwandelt ist, und befreit dieses durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der Salpetersäure. — Das weiße Pulver ist ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Antimonoxyd bald mit Antimon, bald mit antimoniger Säure, bald mit beiden zugleich (II, 735, Mitte). Es lässt sich keine Temperatur und Concentration der Salpetersäure treffen, bei welcher alles Antimon in Oxyd und nicht auch in antimonige Säure verwandelt würde. Bei mäßiger Wärme wird über $\frac{1}{2}$, beim Kochen $\frac{2}{3}$ des Antimons zu antimoniger Säure. Aber 1 Th. gepulvertes Antimon, mit 2 Th. Salpetersalzsäure und 4 Th. Wasser digerirt, gibt nach dem Auswaschen 96,6 Proc. Antimonoxyd. BRANDES (*N. Br. Arch.* 21, 156). — 5. Man trägt in einen glühenden Tiegel ein Gemenge von 74 Th. Antimon, 39 Salpeter und 34 zweifach-schwefelsaurem Kali rasch nach einander ein, erhält den bedeckten Tiegel einige Zeit im Glühen, und kocht die Masse, in welcher sich Nadeln von Antimonoxyd zeigen, erst mit reinem, dann mit Schwefelsäure-haltendem, dann wieder mit reinem Wasser aus. Etwa vorhandenes Arsen geht ins erste Waschwasser, aber Eisen bleibt im Oxyd. PREUSS (*Ann. Pharm.* 31, 197). — 6. Man röstet Schwefelantimon vollständig, und schmelzt die so gebildete antimonige Säure mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ Schwefelantimon zusammen. [749] BERZELIUS. — Bei etwas zu viel Schwefelantimon entsteht Antimonoxyd-Schwefelantimon (Spießglangglas, s. u.); bei etwas zu wenig bleibt antimonige Säure unzersezt, welche das Glas trübe macht; bei richtig getroffenem Verhältnisse ist es farblos und durchsichtig. — [7. Man erhitzt 15 Th. Schwefelantimon mit 36 Th. Vitriölöl, bis nur noch Schwefelsäure verdampft, wäscht mit Wasser und behandelt mit kohlensaurem Natron. J. HORNING (*N. Br. Arch.* 50. 47). L.]

Hält das nach einer dieser Weisen dargestellte Antimonoxyd eine höhere Oxydationsstufe beigemengt, so entwickelt es beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon in einer Röhre, durch welche man Wasserstoffgas [oder kohlensaures Gas] leitet, schwefligsaures Gas. H. ROSK. Auch lässt es beim Auflösen in mäßig starker Salzsäure oder in einer heißen Lösung von Weinstein einen Rückstand.

Eigenschaften. Dimorph. a. X-System des natürlichen 2-u. 2-gliedrig; *Fig. 65.* $u' : u = 136^\circ 58'$; $i : l = 70^\circ 32'$; spaltbar nach u. Spec. Gew. 5,56 MOHS; Härte die des Steinsalzes. Farblos, durchscheinend, demantglänzend, auf der t-Fläche perlgänzend. — Auch nach (1) erhält man das Antimonoxyd in stark glänzenden Nadeln von derselben Form, deren spec. Gew. nach BOULLAY 5,778 beträgt. — b. Bisweilen jedoch sublimirt sich das Antimonoxyd, statt in Nadeln, in regelmäßigen Oktaedern. BONSDORFF u. MITSCHERLICH (*Pogg.* 15, 453); WÖHLER, H. ROSE (*Pogg.* 26, 180). Erhitzt man einige Lothe Antimon bis zum Verbrennen, und lässt es langsam erkalten, so erhält man Nadeln, auf welchen die Oktaeder sitzen. BERZELIUS. [Hiernach scheint das sich bei niedrigerer Temperatur sublimirende Antimon die Oktaedergestalt anzunehmen.] Diese Oktaeder lassen sich nach MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 455; auch *Ann. Chim. Phys.* 73, 394) auch auf nassem Wege erhalten. Aus der Lösung des Antimonoxys in kochendem Natron schießen beim Erkalten in verschlossenen Gefäßen Oktaeder an. Die Lösung des Brechweinstels, durch Ammoniak, Natron oder Kali (welches letztere nicht überschüssig sein darf), oder durch kohlensaure Alkalien zersezt, liefert nach einiger Zeit mikroskopische Oktaeder. Der flockige Niederschlag, welchen reines oder kohlensaures Alkali in saurem salzsauren Antimonoxyd hervorbringt, verwandelt sich theils beim Waschen, theils beim Trocknen in kleine Oktaeder; fügt man dagegen zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron das kochende saure salzsaure Antimonoxyd, so scheidet sich das Oxyd in Säulen ab. MITSCHERLICH. — Alles Antimonoxyd wird beim jedesmaligen Erhitzen gelb, schmilzt

schon in schwacher Glühhitze zu einer gelblichen oder graulichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, asbestartigen, seiden-glänzenden Masse geseht; verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, schon in einer Glasröhre, sobald die Luft abgehalten ist, und sublimirt sich in Nadeln. — Zeigt brechenrerregende Wirkung.

BERZELIUS. J. DAVY. PROUST.

Sb	129	84,31	84,319	85	81,5
30	24	15,69	15,681	15	18,5
SbO ³	153	100,00	100,000	100	100,0

$$(Sb^{20^3} = 2 \cdot 806,45 + 3 \cdot 100 = 1912,9. \text{ BERZELIUS.})$$

Zersetzungen. Durch Kalium beim schwachen Erhitzen unter Feuerentwicklung zu Metall. Durch Kohle zu Metall, schon vor dem Löhtröhre auf der Kohle, viel leichter, als antimönige und Antimon-Säure, unter grünlicher Färbung [750] der Flamme. BERZELIUS. Durch Kohlenoxydgas in der Glühhitze zu Metall, Gm. — eben so durch Wasserstoffgas, LIEBIG; durch schmelzendes Cyankalium zu Metall und cyansaurem Kali, LIEBIG. Durch Schmelzen mit wenig Schwefel, unter Entwicklung schwelliger Säure, zu Spießglanglas, mit mehr zu Schwefelantimon. PROUST. $2SbO^3 + 9S = 2Sbs^3 + 3SO^2$. Wird durch Zweifach-Hydrothion-Ammoniak erst in gelben Safran, dann in braunrothen Kermes verwandelt, wovon sich ein Theil löst. BERZELIUS. — Bildet beim Kochen mit Schwefel und Natronlauge Fünffach-Schwefelantimonnatrium und antimon-saures Natron. MITSCHERLICH. — Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Antimon. PROUST.

Verbindungen. a. Das Antimonoxyd scheint kein Hydrat zu bilden, ist aber nach BERZELIUS ein wenig in Wasser löslich. Es löst sich ein wenig in Wasser, besonders in kochendem, ohne sich beim Erkalten abzuschcheiden. Die Lösung wird durch Hydrothion gelb gefärbt, und gibt sowohl bei längerem Stehen, als auch sogleich beim Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure einen pomeranzengelben Niederschlag. Ammoniak entfärbt die mit Hydrothion versetzte Flüssigkeit. CAPITAINE.

[Nach FRESENIUS erhält man Antimonoxydhydrat auf folgende Weise: Eine Lösung von frischgefälltem Dreifach-Schwefelantimon in Kali wird zum Kochen erhitzt und eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzugefügt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Säuren einen rein weissen Niederschlag gibt ohne Stich ins Pomeranzengelbe. Die Flüssigkeit wird nun vom Schwefelkupfer abfiltrirt und so lange mit Essigsäure versetzt, als sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen und getrocknet. Bei gelindem Erwärmen verliert er 10,90 bis 11,20 Proc. Wasser, der Formel $SbO^3 + 2 Aq$ entsprechend.

	Berechnung.	FRESENIUS.
SbO ³	153	89,474
2 HO	18	10,526
SbO ³ + 2 Aq	171	100,000
		101,00

(L. SCHAFFNER (Ann. Pharm. 51, 168.) W.)

b. Mit Säuren zu *Antimonoxysalzen*. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Säure entweder mit dem Metalle oder mit reinem Antimonoxyd, oder mit einem Körper, der Antimonoxyd enthält, wie

Spiefsglanzglas oder Spiefsglanzsafran. Sie sind farblos oder gelblich, haben einen schwach metallischen Geschmack und zeigen starke emetische Wirkungen. Sie verlieren in der Glühhitze ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie liefern auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron metallisches Antimon. Aus ihrer Lösung in Wasser oder Säuren, z. B. aus saurem salzsauren Antimonoxyd, fallen Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen und Kobalt alles Antimon als schwarzes Metallpulver; Wismuth und Kupfer fallen es unvollständig. FISCHER (*Pogg.* 8, 499; 9, 264; *N. Br. Arch.* 11, 120). Das gefällte Antimon entzündet sich beim Trocknen an der Luft schon in gelinder Wärme. LIEBIG. Das Kupfer erhält in saurem salzsauren Antimonoxyd bis zu 200000facher Verdünnung einen metallischen violetten Ueberzug; in Brechweinsteinlösung erst bei Zusatz von wenig Salzsäure. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 247). — Hydrothion fällt aus den Salzen auch bei grossem Säureüberschuss gelbrothes Dreifach-Schwefelantimon. — Nach PFAFF bis zu 20000facher Verdünnung. — 1 Th. Brechweinstein, in 10000 Th. Wasser und 5000 Salzsäure gelöst, gibt mit Hydrothion schwache Trübung; bei 15000 Th. Wasser und 7500 Salzsäure noch gelbe Färbung, bei 30000 Wasser und 15000 Säure nichts mehr. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Hydrothionalkalien liefern denselben gelbrothen Niederschlag; ihr Ueberschuss löst ihn wieder auf, besonders beim Erwärmen, oder wenn ihm hydrothioniges Alkali beigemischt ist, oder wenn man feinvertheilten Schwefel zufügt. H. ROSE. — Die verdünnten Antimonoxysalze geben mit unterschwefligsaurem Natron bei Zusatz von etwas Salzsäure einen gelben Niederschlag, [751] der allmählig fast zinnoberroth (zu Kermes) wird. HILLY. — Die Affinität des Oxyds zu den Säuren ist nur gering; die neutralen Verbindungen werden häufig, wenn sie nicht mit Weinsäure versetzt sind, durch einen Ueberschuss von Wasser in verdünnte Säure, die wenig Antimonoxyd gelöst enthält, und in ein basisches, zu Boden fallendes Salz zersetzt. Dadurch, dass die Säure mit Wasser übersättigt wird, scheint deren Affinität gegen das Antimonoxyd abzunehmen; dieses fällt daher um so vollständiger nieder, je grösser die Wassermenge, nimmt aber einen kleinen Antheil Säure mit sich; da das so gebildete basische Salz meistens ein wenig in Wasser löslich ist, so nimmt der Niederschlag bei zu grossem Ueberschuss von Wasser wieder ab. — Ammoniak fällt das Oxyd vollständig in voluminösen, weissen Flocken, die nach einiger Zeit dichter werden, und sich in überschüssigem Ammoniak nicht lösen. — Kali erzeugt dieselben Flocken, welche bei geringerem Kaliüberschuss Krystallkörner von Antimonoxydkali an die Wandungen absetzen und bei grösserem Ueberschuss sich lösen. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, auch 2fach-saures, fällt unter Kohlensäureentwicklung das Oxyd vollständig in voluminösen Flocken, die allmählig dichter werden, und sich nur in überschüssigem kohlensauren Kali ein wenig lösen. H. ROSE. — Auch kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlensaure Bittererde fallen das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur. DEMARÇAY. — Phosphorsaures Natron erzeugt weisse Flocken, doch bleibt Oxyd gelöst. H. ROSE. — Kleesäure gibt einen starken voluminösen Niederschlag; nach längerem Stehen zeigt sich alles Oxyd gefällt; bei Ueberschuss von Kleesäure erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit, aber nach längerer Zeit ist die Fällung ebenfalls vollständig. H. ROSE. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen weissen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. Galläpfelaufguss gibt einen gelbweissen. Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt die Antimon-

oxydsalze nicht. — Alle nicht in Wasser lösliche Antimonoxydsalze lösen sich in Salzsäure und geben dann dieselben Reactionen.

c. Mit Alkalien. — d. Mit Schwefelantimon.

C. Antimonige Säure. SbO^4 .

Acide antimonieuse, Deutoxyde d'Antimoine.

Bildung. 1. Beim längeren Erhitzen des Antimons und Schwefelantimons an der Luft; beim Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft, welches, wenn es zart vertheilt ist, nach BERZELIUS wie Zunder fortbrennt, bis es zu antimoniger Säure geworden ist. BERZELIUS. — 2. Antimon, mit schwefelsaurem Kali geschmolzen, liefert antimonigsaures Kali, Schwefelantimon und Schwefelkalium. LIEBIG. — 3. Durch Glühen der Antimonsäure. BERZELIUS.

[752] **Darstellung.** 1. Man rüstet Schwefelantimon möglichst vollständig. Spiesglanzasche. — 2. Man glüht Antimonsäure oder salpetersaures Antimonoxyd.

Eigenschaften. Weisses Pulver, welches sich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt, in der Löthrohrflamme lebhaft leuchtet, aber nicht schmilzt, und nur in der innern Flamme langsam abnimmt, übrigens feuerbeständig ist. BERZELIUS. Spec. Gew. 6,6952 KARSTEN. Röthet Lackmuspapier beim Befeuchten. H. ROSE.

			BERZELIUS		THOMSON.	THE- NARD.	PROUST.
			früher	später			
Sb	129	80,12	78,2	80,127	80,84	80	77
40	32	19,88	21,8	19,873	19,16	20	23
SbO^4	161	100,00	100,0	100,000	100,00	100	100
Oder:							
		SbO^3		153	47,52		
		SbO^5		169	52,48		
		$\text{SbO}^3, \text{SbO}^5$		322	100,00		

$$(\text{Sb}^2\text{O}^4 = 2 \cdot 806,45 + 4 \cdot 100 = 2012,9. \text{ BERZELIUS.})$$

Kann auch betrachtet werden als antimonsaures Antimonoxyd $= \text{SbO}^3, \text{SbO}^5$. Schmilzt man antimonige Säure mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, so zieht kochendes Wasser, in grosser Menge einwirkend, vorzüglich Antimonoxyd-Natron mit wenig antimonsaurem Natron aus, und lässt antimonsaures Natron mit wenig Antimonoxyd-Natron ungelöst. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 457). [BERZELIUS (*Lehrbuch* 2, 293; 5. Aufl.). L.]

Zersetzungen. Durch Kalium oder Natrium bei schwacher Erhitzung unter Feuerentwicklung zu Metall. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Durch Glühen mit Kohle zu Metall. Auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs erfolgt die Reduction sehr schwierig; das gebildete Antimon verdampft und beschlägt die Kohle im Umkreis mit frischgebildetem Oxyd; nur bei Zusatz von kohlen-saurem Natron lassen sich Metallkugeln erhalten. BERZELIUS. — Durch Cyankalium in schwacher Rothglühhitze zu Antimon und cyansaurem Kali. LIEBIG. — Mit Antimon fein gemengt, bildet die antimonige Säure in der Glühhitze Antimonoxyd. PROUST. $3\text{SbO}^4 + \text{Sb} = 4\text{SbO}^3$. — Mit Iodkalium erzeugt sie bei gelindem Erhitzen unter Entwicklung von Iod Antimonoxydkali. CAPITAINE. — Wenig Schwefel, damit erhitzt, erzeugt schweflige Säure und Spiesglangzglas; mehr Schwefel schweflige Säure

und Schwefelantimon. PROUST. $SbO^4 + 5S = SbS^3 + 2SO^2$. — Beim Schmelzen mit wenig Schwefelantimon liefert sie unter Entwicklung von schwefliger Säure Antimonoxyd, mit mehr Antimonoxyd-Schwefelantimon. $9SbO^4 + SbS^3 = 10SbO^3 + 3SO^2$. Die Säure verändert sich nicht in kaltem Zweifach-Hydrothionkali; in kochendem löst sie sich, unter Entwicklung von Hydrothion, und Säuren fallen aus dieser Lösung Vierfach-Schwefelantimon. BERZELIUS.

[753] Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Hydrat der antimonigen Säure*. — Durch Zersetzung des in Wasser gelösten antimonigsauren Kali's oder Natrons mittelst einer Säure. — Weisse, in Wasser unauflösliche Flocken, auch nach dem längsten Auswaschen mit Wasser Lackmuspapier röthend. Gibt beim Erhitzen 5,26 Proc. säurefreies Wasser. BERZELIUS.

BERZELIUS.			
SbO^4	161	94,71	94,74
HO	9	5,29	5,26
HO, SbO^4	170	100,00	100,00

β. *Wässrige antimonige Säure*. — Die Säure löst sich in kochendem Wasser etwas leichter, als das Antimonoxyd; Hydrothion ertheilt der Lösung eine gelbe, bei Zusatz von Ammoniak verschwindende Färbung. CAPITAINE.

b. In wenigen Säuren ein wenig löslich; Hydrothion fällt diese Lösungen pomeranzengelb.

c. Sie bildet mit den salzfähigen Basen die *antimonigsauren Salze*. Sie treibt beim Glühen mit kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die antimonigsauren Alkalien sind farblos; sie werden durch Salpetersäure und andere Säuren zersetzt, welche die Basis ausziehen und die antimonige Säure zurücklassen. Diese löst sich nicht merklich in der überschüssig zugesetzten Säure; der Niederschlag färbt sich mit Hydrothion pomeranzengelb und setzt, mit Eisen und mit Salzsäure digerirt, Antimon als ein schwarzes Pulver ab. Einige antimonigsaure Salze zeigen bei einer höheren Temperatur ein Erglimmen (I, 101), nach welchem sie kaum noch durch Säuren zersetzbar sind. BERZELIUS. Die antimonigsauren Alkalien zeigen dieses Erglimmen nicht, und sind auch nach dem Glühen durch Salpetersäure zersetzbar. — Betrachtet man die antimonige Säure als antimonisaures Antimonoxyd, so sind ihre Salze Gemische aus antimonisaurem Salz und einer Verbindung von Antimonoxyd mit derselben Basis.

D. Antimonsäure. SbO^5 .

Acide antimonique, Tritoxyde d'Antimoine. Der Spießglanzocher scheint theils gewässerte antimonige, theils gewässerte Antimon-Säure zu sein.

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Metalls oder der niedern Oxyde mit Salpetersäure. Nach BOURSON (*Ann. Chim. Phys.* 70, 110; auch *J. pr. Chem.* 17, 238) wird das fein vertheilte Antimon, wie es durch Fällung mit Zink erhalten wird, mit kalter oder warmer, verdünnter oder concentrirter Salpetersäure behandelt, völlig in Antimonsäure verwandelt, welche nach dem Auswaschen beim Glühen Sauerstoffgas ohne alle salpetrige Säure entwickelt. Nach H. ROSE wird dieses fein vertheilte Antimon von der Salpetersäure zwar lebhafter angegriffen, geht aber nur einem Theil nach in Antimonsäure über, selbst beim Kochen, und das zugleich entstehende salpetersaure Antimonoxyd lässt sich nur bei wiederholtem Abdampfen zur Trockne mit frischer Salpetersäure [754] völlig in Antimon-

säure umwandeln. — 2. Beim Verpuffen des Antimons mit Salpeter. — 3. Beim Erhitzen desselben mit rothem Quecksilberoxyd. — [4. Beim Behandeln von Antimonoxysalzen mit übermangansaurem Kali und freiem Kali. L.]

Darstellung. 1. Man dampft die Auflösung von Antimon in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, versetzt den Rückstand mit concentrirter Salpetersäure und erhitzt bis zum Verdampfen aller Salpetersäure, aber nicht bis zum Glühen. BERZELIUS. — Durch Versetzen des Butyrum Antimonii mit starker Salpetersäure, Abdampfen und wiederholtes Abdestilliren von Salpetersäure stellte man sonst das *Bezoardicum minerale* dar. — 2. Man kocht Salpetersäure mit gepulvertem Antimon ein, und erhitzt den aus Antimonsäurehydrat und basisch-salpetersaurem Antimonoxyd bestehenden Rückstand nicht bis zum Glühen. BERZELIUS. — 3. Antimonpulver wird mit rothem Quecksilberoxyd so lange erhitzt, bis das zuerst unter Entzündung entstandene grüne antimonsaure Quecksilberoxyd in gelbe Antimonsäure verwandelt ist. BERZELIUS. — 4. Man erhitzt das Antimon-säurehydrat nicht ganz bis zum Glühen. BERZELIUS.

Eigenschaften. Blass citrongelb, beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbend. Geschmacklos. BERZELIUS. Röthet das feuchte Lackmuspapier. H. ROSE. Spec. Gew. 6,525. BOULLAY.

	BERZELIUS.						
			früher.	später.	PROUST.	THENARD.	THOMSON.
Sb	129	76,33	72,9	76,34	77	68	73,33
50	40	23,67	27,1	23,66	23	32	26,67
SbO ³	169	100,00	100,0	100,00	100	100	100,00
(Sb ² O ³ = 2. 806,45 + 5. 100 = 2112,9. BERZELIUS.)							

Zersetzungen. Durch Glühhitze in Sauerstoffgas und antimongene Säure. BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit wenig Schwefel liefert sie schweflige Säure und Antimonoxyd, mit mehr schweflige Säure und Schwefelantimon. $SbO^3 + S = SbO^3 + SO^2$; und: $2SbO^3 + 11S = 2SbS^3 + 5SO^2$. Auch beim Glühen mit Schwefel-Blei, -Kupfer oder -Silber wird sie unter Entwicklung schwefliger Säure in Antimonoxyd verwandelt. RAMMELSBERG (Pogg. 52, 241). Ihr Verhalten gegen Zweifach-Hydrothion-Alkalien ist dem der antimonigen Säure entsprechend. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Antimonsäurehydrat.* — *Materia perlata Kerkringii, Magisterium Antimonii diaphoretici, Sulfur fixatum Stibii.* — 1. Man trägt ein Gemenge von 1 Antimon (oder Schwefelantimon) und 4 Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel, erhitzt nach beendigtem Verpuffen stärker, kocht die gepulverte Masse mit Wasser aus, versetzt das Filtrat, welches antimonsaures Kali hält, mit überschüssiger Salpetersäure, und wäscht das gefällte Hydrat auf einem Filter aus. BERZELIUS. Auch das beim Auskochen mit [755] Wasser zurückbleibende 2fach-antimonsaure Kali lässt sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Waschen mit Wasser in Antimonsäurehydrat verwandeln. — 2. Man zersetzt Fünffach-Chlorantimon durch Wasser und wäscht das gefällte Hydrat mit Wasser aus. — Nachdem die salzsaure Flüssigkeit fortgespült ist, so vertheilt sich das Hydrat so fein im Aussüßwasser, dass es mit demselben durchs Filter geht und es opalisirend macht.

[Die Säure, welche nach 2 oder in Verbindung mit Kali durch Schmelzen von antimonsaurem Kali mit überschüssigem Kali erhalten wird, betrachtet FREMY als eine besondere Modification der Antimonsäure,

die er durch den Namen *Metaantimonsäure* unterscheidet. Sie ist zweibasisch und löst sich langsam in Ammoniak, während die gewöhnliche Säure darin ganz unlöslich ist; sie löst sich ferner leichter in Säuren, ist in einer großen Menge Wasser vollständig löslich und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Da sie indessen sehr leicht in die andere Modification übergeht, so ist es sehr schwer, beide genau zu unterscheiden. E. FREMY. (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 407.) W.]

Zartes, weißes Pulver, Lackmus röthend, in Wasser unauflöslich; entwickelt sein Wasser noch unter der Glühhitze. BERZELIUS.

BERZELIUS.			
SbO ³	169	94,94	94,91
HO	9	5,06	5,09
HO,SbO ³	178	100,00	100,00

[Nach FREMY enthält das Hydrat der gewöhnlichen Säure 21,0 Proc. Wasser (gefunden 21,7 Proc.), entsprechend der Formel SbO³ + 5 HO, und das der Metaantimonsäure 17,5 Proc. (gefunden 17,1) nach der Formel SbO³ + 4 HO. W.]

β. *Wässrige Antimonsäure*. — Das Hydrat löst sich ein wenig in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche sich gegen Hydrothion gleich der wässrigen antimonigen Säure verhält. CAPITAINE.

b. In Salzsäure und Weinsäure ein wenig löslich.

c. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie die *antimonsauren Salze*. Sie treibt aus glühenden kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus; nicht aus der kochenden wässrigen Lösung. — Man kennt durch BERZELIUS Verbindungen von 1 At. Basis mit 1 und mit 2 At. Antimonsäure; außerdem gibt es nach FREMY (*Compt. rend.* 16, 187) auch Salze, welche auf 1 At. Säure 1½ und 2 At. Basis halten, und durch Glühen von einfach-antimonsaurem Alkali mit überschüssigem Alkali erhalten werden. Die antimonsauren Alkalien und Erden sind ungefärbt. Nur die Verbindungen der löslicheren Alkalien sind in Wasser löslich. — Die antimonsauren Salze werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Stärkere Säuren, wie Schwefel- oder Salpeter-Säure, scheiden hierbei Antimonsäurehydrat ab; Kohlensäure fällt aus einfach-antimonsaurem Alkali zweifach-saures Salz. Das hierbei gefällte Antimonsäurehydrat löst sich nur in überschüssiger Salzsäure oder Weinsäure in der Wärme, nicht in den übrigen Säuren wieder auf; es gibt, mit Salzsäure und Eisen digerirt, einen dunklen, leicht schmelzbaren Niederschlag von metallischem Antimon, und es färbt sich mit Hydrothion pomeranzengelb. — Concentrirte Salzsäure löst die meisten antimonsauren Salze vollständig. Aus der Lösung fällt Zink das Antimon als schwarzes Pulver; Hydrothion gibt (wenn die Basis nicht ebenfalls mit besonderer Farbe färbbar ist) einen pomeranzengelben Niederschlag, der sich in Hydrothion-Ammoniak leicht löst. Aus den Verbindungen der Antimonsäure mit schweren Metalloxyden zieht Zweifach-Hydrothionammoniak die Antimonsäure aus, und aus dem Filtrat lässt sich durch Säuren Fünffach-Schwefelantimon fällen. Manche, besonders das Zink-, Kobalt- und Kupfer-Salz, zeigen, nachdem sich alles Wasser entwickelt hat, in der Glühhitze, ohne weiteren Gewichtsverlust, ein Erglimmen, und sind dann viel blasser [756] gefärbt, und nur schwierig oder gar nicht mehr durch Säuren zersetzbar. BERZELIUS.

Antimon und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Antimon?* — Führt Antimon die negative Elektricität der Volta'schen Säule in das Wasser über, so bildet sich schwierig ein braunschwarzer Körper. RUHLAND (*Schw.* 15, 418).

B. *Antimon-Wasserstoffgas.* — Von L. THOMPSON entdeckt. —

Bildung. 1. Beim Auflösen von Antimonzink in verdünnten Säuren. — 2. Beim Auflösen von Zink in verdünnten Säuren, denen Antimonoxyd, antimonige Säure oder Antimonsäure beigemischt ist. THOMPSON. Hierbei geht bloß der kleinere Theil des Antimons als Antimonwasserstoffgas fort; der größere bleibt, zu Antimon reducirt, als schwarzes Pulver in der Flüssigkeit. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 16, 31). — Eisen, statt Zink, liefert antimonfreies Wasserstoffgas. DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, 514). — Antimonkalium entwickelt unter Wasser ebenfalls reines Wasserstoffgas. CAPITAINE.

Darstellung. 1. Man löst eine Legirung von Zink und Antimon in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure. THOMPSON schmelzt gleiche Theile Zink und Antimon zusammen, und erhält mit verdünnter Schwefelsäure ein reines, nicht mit freiem Wasserstoffgas gemengtes Gas. — LASSAIGNE schmilzt 3 Th. Zink mit 2 Th. Antimon, und erhält ein Gas, welches höchstens 2 Proc. freies Wasserstoffgas beigemengt enthält. CAPITAINE behandelt das Gemisch von 2 Th. Zink und 1 Antimon mit verdünnter Schwefelsäure, in welcher Antimonoxyd vertheilt ist; A. VOGEL behandelt dieselbe Legirung mit Salzsäure und erhält ein mit viel freiem Wasserstoffgas gemengtes Gas. — Bei gleichen Theilen Zink und Antimon erfolgt die Entwicklung langsam, aber das Gas ist fast rein. CAPITAINE. — Bei 2 Zink auf 3 Antimon geht die Entwicklung sehr langsam vor sich und hört bald auf. LASSAIGNE. — 2. Man löst Zink in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, welcher Antimonoxyd, salzsaures Antimonoxyd, oder Brechweinstein, oder Antimonium diaphoreticum beigefügt ist. THOMPSON, A. VOGEL.

Das reine Gas wird durch wässriges salpetersaures Silberoxyd völlig zerstört; ist ihm freies Wasserstoffgas beigemengt, so bleibt dieses übrig. LASSAIGNE.

Eigenschaften. Farblos. Riecht eigenthümlich. Es riecht dem Arsenwasserstoffgas ähnlich, THOMPSON; es riecht eigenthümlich, aber nicht knoblauchartig, PFAFF; es riecht ekelerregend, schwach nach Hydrothion, ohne auf Bleisalz zu wirken. LASSAIGNE. Es ist geruchlos. CAPITAINE.

LASSAIGNE.			
Sb	129	97,73	97,58
3H	3	2,27	2,42
SbH ³	132	100,00	100,00

LASSAIGNE zersetzte das Gas durch salpetersaures Silberoxyd und bestimmte aus dem Verhältniss des Antimons zum Silber in dem hierbei erhaltenen Niederschlage das Verhältniss des Antimons zum Wasserstoff im Gase.

Zersetzungen. 1. Das Gas zerfällt noch unter der Glühhitze in sich als ein zinnweifser Metallspiegel absetzendes Antimon und Wasserstoffgas. THOMPSON. Die Zersetzung erfolgt schon bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die des Arsenwasserstoffgases. SIMON. Dabei zeigt sich keine merkliche Volumänderung des Gases [?] LASSAIGNE. [757] Zersetzt man das Gas, indem man es durch eine erhitzte Röhre leitet, und lässt dann Iod in derselben verdampfen, so bildet dieses mit dem metallischen Anfluge eine rothgelbe, amorphe, nicht in Wasser lösliche Masse. (Arsen würde eine strohgelbe, glänzende, krystallische, im Wasser lösliche Verbindung liefern.) MEISSNER u. HANKEL (*J. pr. Chem.* 25, 243). vgl. (II, 683). — 2. Mit Sauerstoffgas oder Luft gemengt, verpufft es lebhaft durch den elektrischen Funken. THOMPSON. — Entzündet man das in einer Glocke enthaltene Gas bei Zutritt der Luft, so setzen sich weisse Flocken von Antimonoxyd ab, kein metallisches An-

timon (Unterschied von Arsenwasserstoffgas). A. VOGEL, L. A. BUCHNER. Das durch die Spitze einer Glasröhre in die Luft strömende Gas verbrennt beim Entzünden mit blass blaugrüner Flamme und dickem weissen Nebel von Antimonoxyd, welches sich krystallisch sublimirt. Glas oder Porcellan, dicht an die Flamme gehalten, bedecken sich mit ähnlichen metallischen Flecken, wie beim Arsenwasserstoffgas. THOMPSON. Der Flecken ist in der Mitte schwarz, im Umfange grau; wenn jedoch die Röhre einige Zoll vom Austritt des Gases zum Glühen erhitzt wird, so ist der Flecken lebhaft metallglänzend. PFAFF. Ueberhaupt sind die Antimonflecken dunkler, als die Arsenflecken, und nur dann braun, wenn das Antimon sehr wenig beträgt; hält das Gas Antimon und Arsen zugleich, so ist der Flecken in der Mitte schwarz, vom fixen Antimon, im Umfang braun, vom flüchtigen Arsen. Die Legirung von 5000 Th. Zink auf 1 Antimon liefert beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure ein Gas, welches noch starke Flecken liefert; bei 11000 Th. Zink erhält man noch einige deutliche Flecken, bei 13000 Zink, als Gränze, nur noch schwache. Fügt man zu Zink und Schwefelsäure 0,0156 Gran Brechweinstein, so erhält man noch deutliche Flecken; mit 0,01044 Gran kleinere, mit 0,00522 Gran, als Gränze, nur 2 bis 3 sehr kleine. BRETT (*Phil. Mag. J.* 21, 405). — 3. Das Antimonwasserstoffgas, mehrere Tage aufbewahrt, setzt Antimon an die Wandungen des Gefäßes und ins Sperrwasser ab. — Besonders dasjenige Gas, welches langsam entwickelt wurde, während das rasch erzeugte schon im Halse der Gasentwicklungsflasche dünne Antimonblättchen absetzt. A. VOGEL. Das Sperrwasser schwärzt sich durch das ausgeschiedene Antimon; je mehr freies Wasserstoffgas beigemischt ist, desto langsamer erfolgt diese Zersetzung. PFAFF. Dieselbe tritt vorzüglich im Sonnenlichte ein, und ohne merkliche Volumänderung. LASSAIGNE. Entweder beruht diese Zersetzung auf einer langsamen Verbrennung, falls dem Gase etwas Luft beigemischt war, oder sie ist mit der Zersetzung (1) durch bloße Erhitzung verwandt.

4. Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Antimonwasserstoffgas nur langsam ein, etwas Chlorantimon [und Salzsäure] bildend, aber ohne Abscheidung von metallischem Antimon, auch wenn das Chlorgas sehr wenig beträgt, A. VOGEL, L. A. BUCHNER; durch den elektrischen Funken verpufft das Gemenge, THOMSON. Leitet man das Gas durch Chlorwasser, so entzieht ihm dieses fast alles Antimon unter Bildung wässriger Salzsäure und weisser Flocken von Antimonoxyd-Chlorantimon. SIMON. — 5. Auf dieselbe Weise wirkt wässriges Brom, welches alles Antimon zurückhält, und, ohne sich zu entfärben, weisse Flocken absetzt. SIMON. — 6. Wässriges Iod hält das meiste Antimon zurück, [758] entfärbt sich, und setzt weisse Flocken ab, welche sich bei fortgesetztem Durchleiten des Gases braun, dann schwarz färben, und in metallisches Antimon verwandeln; die darüber stehende wasserhelle Flüssigkeit hält kein Antimon. SIMON.

7. Wässriges schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt das Gas nur bei anhaltendem Durchleiten ein wenig, und erzeugt einige schwarze Flocken von Antimonkupfer. SIMON. — 8. Wässriges salpetersaures Silberoxyd fällt alles Antimon des durchgeleiteten Gases als Antimonsilber in Gestalt eines schwarzen Pulvers. SIMON. Wohl so: $3(\text{AgO}, \text{NO}^3) + 5\text{SbH}^3 = \text{Ag}^3\text{Sb} + 3\text{NO}^3 + 3\text{H}^3\text{O}$. — Ist dem Gase Arsenwasserstoffgas beigemischt, so bleibt das Arsen als arsenige Säure in der Flüssigkeit. SIMON. — 9. Wässriges Einfach-Chlorquecksilber hält bei langsamem Durchleiten des Gases alles Antimon zurück, trübt sich, und setzt weisse Flocken ab, die erst grau, dann schwarz werden. SIMON. — Der graue Niederschlag gibt beim Erhitzen ein Sublimat von Halb-Chlorquecksilber und lässt eine gelbe

schmelzende Masse von antimoniger Säure [Antimonoxyd?]. Er verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure in weißes Halb-Chlorquecksilber, während die Säure Antimon enthält. SIMON. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein Gemenge von Halb-Chlorquecksilber und Antimonoxyd-Chlorantimon: $12\text{HgCl} + \text{SbH}^3 = 6\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{SbCl}^3 + 3\text{HCl}$; das hierbei erzeugte SbCl^3 zerfällt mit dem Wasser in Salzsäure und Antimonoxyd-Chlorantimon; — bei größerem Verhältniss des Gases entsteht wohl, unter dunkler Färbung des Niederschlags, ein Gemenge von Halb-Chlorquecksilber und Antimon: $6\text{HgCl} + \text{SbH}^3 = 3\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{Sb} + 3\text{HCl}$; und der schwarze Niederschlag ist vielleicht Hg^3Sb , nämlich: $3\text{HgCl} + \text{SbH}^3 = \text{Hg}^3\text{Sb} + 3\text{HCl}$. — 10. Das Gas zersetzt sich mit der Lösung des Chlorgoldes. JAQUELAIN (*Compt. rend.* 16, 31). — Es gibt mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin unter Verlust sämtlichen Antimons schnell einen schwarzen Niederschlag von Antimonplatin. SIMON.

11. Durch die weingeistige Lösung des Kali's oder Natrons geleitet, bewirkt es braungelbe, dann dunkelbraune Färbung, unter Trübung und Absatz braunschwarzer Flocken; weingeistiges Ammoniak verhält sich ähnlich, trübt sich jedoch langsamer. — Arsenwasserstoffgas wirkt nicht auf die weingeistigen Alkalien; aber ein Gasgemenge, aus Zink, Schwefelsäure, arseniger Säure und Brechweinstein entwickelt, wobei auf 1 Th. Brechweinstein 10000 Th. arsenige Säure angewendet werden, färbt die weingeistigen Alkalien noch braun, und bei 100000 arseniger Säure noch gelb. MEISSNER u. HANKEL (*J. pr. Chem.* 25, 243). — Keine zersetzende Wirkung auf das Antimonwasserstoffgas äußern: Concentrirte Salpetersäure, Hydrothion, Ammoniak, Kali, arsenige Säure mit Wasser, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und salzsaures Eisenoxydul. SIMON.

Das Gas wird von Wasser nicht merklich verschluckt. SIMON.

Das Antimonoxyd ist nicht mit Kohlensäure verbindbar.

Antimon und Phosphor.

A. *Phosphor-Antimon.* — 1. Antimon wird mit gleichviel Phosphorglas, und mit oder ohne $\frac{1}{16}$ Kohlenstaub geschmolzen. — 2. Es werden Phosphorstücke auf schmelzendes Antimon geworfen. — Weißer, spröder, metallglänzender Körper, [759] von blättrigem Bruche. Gibt auf glühenden Kohlen eine kleine grünliche Flamme. PELLETIER. — Nach (2) bereitet: Von feinkörnigem Bruch, etwas blauer als Antimon, zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr keine grünliche Flamme; hält 15,46 Proc. Phosphor. LANDGREBE (*Schw.* 53, 469).

B. *Phosphorigsaures Antimonoxyd.* — In Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirter Dreifach-Chlorphosphor gibt mit Brechweinstein erst bei Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, welcher weiß ist, nach dem Trocknen beim Glühen phosphorfrees Wasserstoffgas entwickelt, und in überschüssiger Salzsäure löslich ist. H. ROSE (*Pogg.* 9, 45).

C. *Phosphorsaures Antimonoxyd.* — Wässrige Phosphorsäure löst etwas Oxyd auf; die Auflösung krystallisirt nicht, sondern gibt beim Abdampfen eine schwarzgrüne Masse, welche bei heftigem Feuer zu einem durchsichtigen Glase wird. WENZEL. — BRANDES (*Schw.* 62, 201) erhielt aus der sauren Lösung kleine Säulen, c, diese, mit kaltem Wasser gewaschen, ließen das Salz b, und nach mehrstündigem Auswaschen mit kochendem Wasser das Salz a.

	a		BRANDES.			b		BRANDES.	
4SbO ³	612	89,55	89,40		2SbO ³	306	81,08	80,40	
PO ⁵	71,4	10,45	10,31		PO ⁵	71,4	18,92	19,55	
4SbO ³ , PO ⁵	683,4	100,00	99,71		2SbO ³ , PO ⁵	377,4	100,00	99,95	
					c		BRANDES.		
					2SbO ³	306	56,86	56,00	
					3PO ⁵	214,2	39,80	40,65	
					2HO	18	3,34	4,00	
					2SbO ³ , 3PO ⁵ + 2Aq	538,2	100,00	100,65	

[D. *Pyrophosphorsaures Antimonoxyd.* — Beim Kochen von Antimonoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man eine Flüssigkeit, welche eine große Menge Antimonoxyd aufgelöst enthält und beim Verdunsten über Vitriolöl eine blumenkohlartige Masse bildet. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das Antimonoxyd größtentheils ungelöst zurück. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 2). W.]

Antimon und Schwefel.

Es scheint kein SbS² zu geben (dessen Dasein FARADAY (*Pogg.* 23, 314) vermuthet hatte). Schmelzt man ein inniges Gemenge von 1 At. Antimon und 2 At. Dreifach-Schwefelantimon bei abgehaltener Luft zusammen, und lässt langsam erkalten, so scheiden sich 63 Proc. des zum Schwefelantimon gesetzten Metalls wieder ab. Das darüber befindliche Schwefelantimon ist ein Gemenge von Dreifach-Schwefelantimon und federförmig krystallisirtem Antimon, welches beim Auflösen des Dreifach-Schwefelantimons in Salzsäure zurückbleibt. Hiernach löst zwar das Dreifach-Schwefelantimon in der Schmelzhitze etwas Antimon, lässt es aber beim Erkalten wieder anschließen. BERZELIUS (*Pogg.* 37, 163).

A. *Dreifach-Schwefelantimon.* — a. *Krystallisches.* — Graues Schwefelantimon, Antimonsulfuret, Spießglanz, roher Spießglanz, *Antimonium crudum.* — Fludet sich in der Natur in großer Menge als *Grauspießglanzerz*, welches häufig Arsen, Blei, Eisen und Kupfer hält. — Wird durch Ausschmelzen im Großen von der Gangart befreit. — Bildet sich leicht, unter schwacher Feuerentwicklung, durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile, und beim Schmelzen von einem Oxyde des Antimons mit überschüssigem Schwefel.

[760] Das Blei, Eisen und Kupfer findet man im Schwefelantimon auf ähnliche Weise, wie im metallischen. Um das Schwefelarsen zu finden, kocht LIXNE das feingepulverte Schwefelantimon wiederholt mit concentrirter Salzsäure, bis diese kein Hydrothion mehr entwickelt, wäscht den Rückstand, welcher das Schwefelarsen hält, unter Zusatz von Weinsäure mit Wasser aus, und glüht ihn mit kohlensaurem Natron gemengt, in einem Strom von Wasserstoffgas, zur Sublimation des Arsens (II, 687, Mitte). — Da sich das feingepulverte Schwefelantimon ebenfalls ein wenig im Ammoniak löst, so darf man es nicht als einen Beweis für den Gehalt desselben an Schwefelarsen ansehen, wenn es, mit Ammoniak einige Tage hingestellt, diesem etwas mittheilt, welches durch Salzsäure daraus mit gelbrother Farbe gefällt wird. Man setzt die so erhaltene Flüssigkeit erst einige Tage der Luft aus, bis sie sich nicht weiter durch Absatz von Antimonoxyd trübt. Salzsäure fällt dann daraus das etwa vorhandene Arsen als gelbes Schwefelarsen, welches noch genau zu prüfen ist. Bewirkt Salzsäure nur eine weißse Trübung, so rührt diese bloß von Antimonoxyd her, welches noch im Ammoniak gelöst enthalten war. GAROT (*N. J. Pharm.* 3, 118; auch *J. pr. Chem.* 29, 83).

Um das käufliche Schwefelantimon vom Schwefelarsen zu befreien, stellt man es im lävigirten Zustande mit der doppelten Menge wässrigen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Schütteln 48 St. hin und wäscht

aus. Das Ammoniak zieht das Schwefelarsen fast vollständig aus. WRIGAND (*Centralblatt* 1840, 175). — Um reines Schwefelantimon zu erhalten, trägt man ein fein gepulvertes Gemenge von 13 Th. gereinigtem Antimon und 5 Th. Schwefelblumen nach und nach in einen glühenden Tiegel, und lässt nach dem Zusammenschmelzen erkalten. War das Antimon nicht fein gepulvert, so bleibt es zum Theil unverbunden, und setzt sich als ein Regulus unter das Schwefelantimon. LIEBIG.

X-System des natürlichen 2- u. 2-gliedrig: *Fig. 44* (biswellen mit t-Fläche), 70, u. a. Gestalten. $a : a' = 107^\circ 56'$; $a' : a$ nach hinten $110^\circ 58'$; $a : a'' = 109^\circ 24'$; $a : u = 144^\circ 42'$; $u : u' = 87^\circ 54'$. HAUY ($88^\circ 40'$ PHILLIPS, $89^\circ 15'$ MOHS). Leicht spaltbar nach t, minder leicht nach p, m und u. Das künstliche Schwefelantimon zeigt strahliges Gefüge. Spec. Gew. 4,620 MOHS, 4,626 BREITHAUPT, des durch Hydrothion aus der salzsauren Lösung gefällten und geschmolzenen 4,752 KARSTEN. Von der Härte des Steinsalzes; sehr spröde. Bleigrau; gibt ein schwarzgraues Pulver. Leicht schmelzbar, zieht sich beim Erstarren nach dem Schmelzen stark zusammen, Risse bildend; kocht in starker Glühhitze und lässt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt überdestilliren.

			BERZELIUS.	THOMSON.	BERGMAN.	JOHN DAVY.	VAUQUELIN.	PROUST.
Sb	129	72,88	72,8	73,77	74	74,16	75	75,1
3S	48	27,12	27,2	26,23	26	25,84	25	24,9
SbS ³	177	100,00	100,0	100,00	100	100,00	100	100,0

Zersetzungen. 1. An der Luft verbrennt es beim Erhitzen nicht bis zum Schmelzen ohne, bei stärkerem mit blauer Flamme zu schweflig-saurem Gase und antimoniger Säure. Der antimonigen Säure ist anfangs Antimonoxyd beigemengt. — Nach BUCHNER (*Repert.* 13, 202) oxydirt sich das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft, so dass dann Weinstein Antimonoxyd auszieht. Das Grauspiefsglanzerz zeigt sich biswellen in Weifspiefsglanzerz verwandelt. HAIDINGER (*Pogg.* 11, 175). — 2. Erhitzte Salpetersäure [761] zersetzt das Schwefelantimon in Schwefel, Schwefelsäure und Antimonoxyd, welches in Verbindung theils mit Schwefelsäure, theils mit Salpetersäure als weißes Pulver dem Schwefel beigemengt bleibt. Eben so erzeugt mit Salpeter gemischte verdünnte Schwefelsäure in der Wärme allmählig ein Gemenge von Schwefel und schwefelsaurem Antimonoxyd; und mit nicht zu viel Salpetersäure gemischte Salzsäure liefert unter Abscheidung von Schwefel eine Lösung von saurem salzsauren Antimonoxyd. — 3. Kochendes Vitriolöl erzeugt damit langsam, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Zusammenschmelzen des Schwefels, eine, durch Wasser gefällt werdende, Lösung von saurem schwefelsauren Antimonoxyd. — 4. Wasserdampf, über glühendes Schwefelantimon geleitet, bildet viel Hydrothiongas und Antimonoxyd, welches sich in Verbindung mit unzersetztem Schwefelantimon als pomeranzengelber Körper sublimirt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 383). — 5. Salzsaures Gas zersetzt das erhitzte Schwefelantimon in Hydrothiongas und Dreifach-Chlorantimon. $SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS$; und erwärmte concentrirte Salzsäure bildet, unter Entwicklung von Hydrothiongas, saures salzsaures Antimonoxyd. — 6. Chlorgas verwandelt erwärmtes Schwefelantimon in Chlorschwefel und Dreifach-Chlorantimon. H. ROSE. — 7. Wasserstoffgas, über glühendes Schwefelantimon geleitet, bildet Hydrothiongas, unter Reduction des Metalls.

H. ROSE (*Pogg.* 3, 443), BERTHIER. — Phosphorwasserstoffgas liefert mit glühendem Schwefelantimon Hydrothiongas, sich sublimirendes Phosphor und sich sublimirendes Antimon. H. ROSE (*Pogg.* 20, 336). — 8. Kohle zersetzt es in starker Glühhitze in Schwefelkohlenstoff und in Metall. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 239). — Kohlenoxydgas über erhitztes Schwefelantimon geleitet, reducirt das Metall unvollkommen. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 388). — 9. Viele Metalle, wie Kalium, Natrium, Zinn, Eisen, Kupfer u. s. w., entziehen in der Glühhitze ebenfalls den Schwefel; das abgeschiedene Antimon nimmt den überschüssig zugesetzten Theil des andern Metalls auf, und das gebildete Schwefelmetall vereinigt sich bisweilen mit unzersetzt gebliebenem Schwefelantimon. Gleich den Metallen wirken mit Kohle gemengte Metalloxyde, z. B. kohlensaures Kali mit Kohle, sofern die Kohle deren Sauerstoff aufnimmt. — 10. Cyankalium liefert mit Schwefelantimon in der Schmelzhitze Antimon und Schwefelcyankalium. LIEBIG. — 11. Mit Salpeter verpufft das Schwefelantimon in der Glühhitze zu salpetersaurem und antimonsaurem Kali.

12. Fixe Alkalien, mit Schwefelantimon geglüht, zersetzen sich mit einem Theil des Schwefelantimons, durch Austausch des Sauerstoffs und des Schwefels, in Schwefelalkalimetall und in Antimonoxyd; das Schwefelalkalimetall vereinigt sich mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefelantimon zu Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall; das gebildete [762] Antimonoxyd tritt entweder an unzersetztes Alkali, wenn dieses vorwaltet, oder an einen Theil des Schwefelantimons; wenn dieses überschüssig ist. BERZELIUS. — a. Wird kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefelantimon geglüht (da die Kohlensäure entweicht, so kann sie unbeachtet bleiben), so zersetzt sich sämtliches Kali mit einem Theil des Schwefelantimons in Schwefelkalium und Antimonoxyd; jede dieser Verbindungen nimmt einen Theil des überschüssigen Schwefelantimons auf, mit dem sie nach jedem Verhältnisse vereinbar sind, und so entstehen 2 Schichten, eine untere, welche Antimonoxyd mit Schwefelantimon, und eine obere, welche Schwefelkalium mit Schwefelantimon enthält. (*Schema* 60) $3\text{KO} + \text{SbS}^3 + x\text{SbS}^3 + y\text{SbS}^3 = 3\text{KS}, x\text{SbS}^3 + \text{SbO}^3, y\text{SbS}^3$. — b. Glüht man umgekehrt Schwefelantimon mit überschüssigem kohlensauren Kali, so werden durch 5 At. Dreifach-Schwefelantimon blofs 7 At. Kohlensäure ausgetrieben; das übrige kohlensaure Kali bleibt unverändert. Es bilden 6 At. Kali mit 2 At. Schwefelantimon 6 At. Schwefelkalium und 2 At. Antimonoxyd; das siebente At. Kali vereinigt sich mit den 2 At. Antimonoxyd, und die 6 At. Schwefelkalium mit 3 At. Schwefelantimon. (*Schema* 61) $7\text{KO} + 5\text{SbS}^3 = 6\text{KS}, 3\text{SbS}^3 + \text{KO}_2\text{SbO}^3$. BERZELIUS. Bei heftigem Glühen dieser Masse in verschlossenen Gefäßen scheidet sich etwas metallisches Antimon aus, nach BERZELIUS; weil das Antimonoxyd-Kali in Antimon und antimonigsaures Kali zerfällt. $2(\text{KO}, 2\text{SbO}^3) = 2\text{KO}, 3\text{SbO}^3 + \text{Sb}$; nach H. ROSE, weil die Verbindung des Schwefelkaliums mit Dreifach-Schwefelantimon in die Verbindung desselben mit Fünffach-Schwefelantimon übergeht; etwa so: $10\text{KS} + 5\text{SbS}^3 = 10\text{KS} + 3\text{SbS}^3 + 2\text{Sb}$. — Schwefelantimon, mit wässrigem Kali gekocht, liefert eine Auflösung, welche Schwefelkalium in Verbindung mit Dreifach-Schwefelantimon und ein wenig Antimonoxyd-Kali enthält, und lässt einen gelbbraunen Rückstand, welcher aus Antimonoxyd-Kali und Antimonoxyd-Schwefelantimon (Crocus) gemengt ist. — Der Vorgang ist hier derselbe, wie auf trockenem Wege, wenn man annimmt, dass sich die Schwefelmetalle als solche in Wasser lösen: $3\text{KO} + \text{SbS}^3$ geben 3KS und SbO^3 ; die 3KS lösen um so mehr unzersetztes SbS^3 auf, je concentrirter und heftiger die Flüssigkeit; das erzeugte SbO^3 vereinigt sich theils mit Kali zu Antimonoxyd-Kali, welches grösstentheils ungelöst bleibt, theils mit überschüssigem Schwefelantimon. — Nimmt man an, dass sich die Schwefelmetalle als Hydro-

thionmetalloxyde lösen, so sind $3\text{KO} + \text{SbS}^3 + 3\text{HO} = 3(\text{KO,HS}) + \text{SbO}^3$; die $3(\text{KO,HS})$ lösen einen Theil des übrigen SbS^3 auf, welches sich durch Zersetzung von 3 At. HO in $\text{SbS}^3, 3\text{HS}$ umwandelt, so dass ein Hydrothiondoppelsalz entsteht, $(\text{KO,HS}) + x (\text{SbO}^3, 3\text{HS})$. Alles Uebrige erklärt sich, wie bei der ersten Annahme. — Kochendes kohlensaures Kali oder Natron wirkt ähnlich auf das Schwefelantimon, nur viel schwächer. — Im wässrigen Ammoniak löst sich das graue Schwefelantimon sehr wenig. 1 Th. feingepulvertes Schwefelantimon, mit 1000 Th. Ammoniak einige Tage lang hingestellt, löst sich ungefähr zur Hälfte; der andere Theil widersteht der Lösung auch bei Anwendung von frischem Ammoniak. Die gelbe Lösung gibt mit Salzsäure einen rothen Niederschlag. GAROT.

b. *Amorphes Dreifach-Schwefelantimon.* — *Braunrothes Schwefelantimon, Mineralkermes, Cartheuserpulver, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum.* — Der von BROUQUER auf galvanischem Wege angeblich in Oktanedern erhaltene Kermes (I, 358, Mitte) verdient eine genauere Prüfung. — *Bildung und Darstellung.* — 1. Man schmelzt graues Schwefelantimon in einem dünnen Glase längere Zeit, [763] damit es sich völlig erstalte, und wirft es mit dem Glase möglichst schnell in kaltes Wasser. FUCHS (*Pogg.* 31, 578). Es mengt sich um so mehr krystallisirtes Schwefelantimon bei, je kürzer geschmolzen und je langsamer abgekühlt wird.

2. Man fällt Antimonoxyd aus seiner Lösung in Säuren durch Hydrothion. — a. Man leitet durch die wässrige Lösung des Brechweinsteins so lange Hydrothiongas, als Fällung erfolgt, und wäscht den Niederschlag anhaltend mit warmem Wasser aus. — Da sich dem niederfallenden Kermes Weinstein beigemengt, der schwierig löslich ist, so gießt SCHMIDT (*Mag. Pharm.* 13, 56) die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, fügt zu diesem Wasser und so viel kohlensaures Kali, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wodurch der Weinstein in das leicht lösliche einfach-weinsäure Kali übergeht, und wäscht auf dem Filter aus. — b. Man fällt die klare Lösung des Dreifach-Chlorantimons in wässriger Weinsäure durch Hydrothion. Zuerst fällt eine rothgelbe Verbindung von Schwefelantimon mit etwas Chlorantimon nieder; daher hat man die Flüssigkeit völlig mit Hydrothion zu sättigen und einige Zeit sehr gelinde zu erwärmen; so bleibt nur eine Spur Chlorantimon im Kermes. H. ROSE.

3. Man kocht feingepulvertes graues Schwefelantimon längere Zeit mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, filtrirt kochend und lässt zur Abscheidung des Kermes erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, mit dem ungelöst gebliebenen Rückstande gekocht, und heifs filtrirt, setzt wieder Kermes ab, und so einigemal. — Dieses ist die älteste Methode der Kermesbereitung nach GLAUBER, SIMON und LA LIGERIE. — Beim Kochen des grauen Schwefelantimons mit concentrirtem kohlensauren Kali wird Kohlensäure entwickelt, mit verdünntem nicht, DUFLOS, auch nicht mit kohlensaurem Natron; es scheint also anderthalb-saures Alkali zu entstehen, DUFLOS, O. HENRY, H. ROSE. — Während das meiste kohlensaure Alkali unverändert bleibt, oder sich mit mehr Kohlensäure beladet, zersetzt sich ein kleiner Theil des Alkali's mit Schwefelantimon in Antimonoxyd und Schwefelalkalimetall. Letzteres löst einen Theil des übrigen Schwefelantimons, welches beim Erkalten in Gestalt von Kermes größtentheils niederfällt. Das Antimonoxyd befindet sich in der heissen Lösung als Antimonoxyd-Alkali; beim Erkalten fällt es zum Theil nieder, in Verbindung mit wenig Alkali, und mengt sich dem Kermes in, unter dem Mikroskop zu erkennenden, zugespitzten sechseitigen Nadeln bei. Da es sich nicht so rasch abscheidet, wie der Kermes, so erhält man diesen oxydfreier, wenn man ihn gleich nach seiner Bildung aufs Filter bringt. Es fällt weniger Antimonoxyd nieder bei Anwendung von kohlensaurem Kali, als von kohlensaurem Natron. Es fällt um so weniger Oxyd nieder, je mehr das kohlensaure Alkali überschüssig ist. So fällt beim

Kochen von 1 Th. grauem Schwefelantimon mit 1 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron wenig Oxyd nieder, und mit noch mehr kohlensaurem Natron, wobei sich freilich auch wenig Kermes absetzt, bleibt, wenn man den Kermes bald aufs Filter bringt, alles Oxyd gelöst. H. ROSK. — Die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit hält, neben viel kohlensaurem Alkali, etwas Schwefel-Kalium oder -Natrium mit noch ein wenig Schwefelantimon verbunden, und gibt daher mit stärkeren Säuren kohlensaures und Hydrothion-Gas und einen gelbrothen Niederschlag. O. HENRY, LIEBIG. Sie entwickelt mit Säuren kein Hydrothion, denn sie enthält zugleich Antimonoxyd, welches mehr als hinreichend ist, um mit dem aus dem Schwefelnatrium erzeugten Hydrothion Schwefelantimon zu bilden. H. ROSK. — Hatte man das graue Schwefelantimon mit verdünntem [764] kohlensauren Kali gekocht (welches auch keine Kohlensäure entwickelt), so gibt die von Kermes abfiltrirte Flüssigkeit mit stärkeren Säuren kein Hydrothion. DUFLOS. — Der durch Säuren erzeugte gelbrothe Niederschlag ist Kermes, dem um so eher Spießglanzschwefel beigelegt ist, je länger die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wurde.

Der nach dem Auskochen des grauen Schwefelantimons mit kohlensauren Alkalien bleibende Rückstand besteht aus Schwefelantimon, Antimonoxyd und Alkali. DUFLOS.

Kocht man graues Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron nur 10 Minuten lang in einem mit einem Gasentwicklungsrohr verschlossenen Kolben, so gibt das Filtrat einen flockigen graubraunen Kermes, der an heisse Weinsäure unter Erhöhung seiner Farbe viel Antimonoxyd und Natron (welches im Kermes als Schwefelantimonnatrium enthalten war) abtritt; die Mutterlauge über dem Kermes hält Schwefelnatrium. Kocht man dagegen 1 Stunde lang in offenem Kolben, so erhält man einen schön gefärbten pulverigen Kermes, viel Antimonoxyd, aber sehr wenig Natron an Säuren abtretend, bei der Zersetzung durch Wasserstoffgas 71,3 bis 73,8 Antimon nebst wenig Schwefelnatrium liefernd. LIEBIG.

Der nach 2, b durch Hydrothion gefällte Kermes löst sich nicht in kaltem, aber viel reichlicher, als das graue Schwefelantimon und unter Kohlensäureentwicklung in keifem kohlensauren Natron. Der beim Erkalten des Filtrates niederfallende Kermes hält Antimonoxyd, die darüber stehende Flüssigkeit hält Schwefelnatrium. LIEBIG. In diesem Falle fällt mit dem Kermes viel mehr Antimonoxyd nieder, als bei Anwendung von grauem Schwefelantimon, weil in der Lösung das kohlensaure Natron viel weniger vorwaltet. H. ROSK. Hatte man nur 10 Minuten lang gekocht, so verhält sich der erhaltene missfarbige Kermes wie der mit grauem Schwefelantimon auf dieselbe Weise dargestellte, und die über dem Kermes stehende Flüssigkeit hält nur wenig Antimonoxyd und Schwefelnatrium. Kocht man dagegen 1 Stunde lang, so fällt schöner pulveriger Kermes nieder, von derselben Beschaffenheit, wie der mit grauem Schwefelantimon bei 1stündigem Kochen erhaltene, und die über dem Kermes stehende Mutterlauge hält mehr Schwefelnatrium mit etwas Fünffach-Schwefelantimon, welches bei dem längern Kochen durch den Luftzutritt erzeugt wurde. LIEBIG.

Auf 100 Th. graues Schwefelantimon sind folgende Mengen von trockenem kohlensauren Kali und Wasser angewandt worden: 25 kohlensaures Kali: 200 Wasser. Pariser Codex 1748. — 222 : 1778; liefert bei viertelstündigem Kochen 18 Th. oxydfreien Kermes; die Mutterlauge hält nur eine Spur Schwefelantimon; liefert dagegen beim 2stündigen Kochen nur 13 Th. oxydhaltigen Kermes, und die Mutterlauge hält mehr Schwefelantimon. DUFLOS. — 400 : 1600; alte Vorschrift von LA LIGÈRE. — 1600 : 4800; liefert bei viertelstündigem Kochen 20 Th. oxydfreien Kermes. DUFLOS. — Kocht man 100 Th. Schwefelantimon mit 200 kohlensaurem Kali und 1800 Wasser 2 Stunden lang, und fällt das Filtrat sogleich mit Salzsäure, so erhält man 28 Th. oxydfreien Kermes. DUFLOS.

CLUZEL kocht 1 Th. graues Schwefelantimon mit 20 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und 200 Wasser. Der hierbei erhaltene Kermes hält nach GAY-LUSSAC 30 Proc. Antimonoxyd. Er enthält, wenn man $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, 18 Proc. Oxyd, und zwar hält der zuerst niederfallende Kermes nur 14, der später niederfallende gegen 29 Proc. Oxyd. DUFLOS. — 100 Th. Schwefelantimon mit 800 krystallisirtem kohlensauren Natron und 2400 Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, lassen 8 Th. Kermes fallen, der etwas über 1 Th. Oxyd hält; die Mutter-

lauge nochmals mit dem Rückstande gekocht, liefert noch 9 T. Kermes, welcher 1,5 Th. Oxyd hält. DUFLOS.

Kohlensaures Kali liefert mehr Kermes als kohlensaures Natron, O. HENRY; doch hat der mit kohlensaurem Natron bereitete eine schönere rothe Farbe. CLUZEL.

Da sich das graue Schwefelantimon schwierig in kohlensaurem Natron löst, so ist das gefällte rothe vorzuziehen. Man koche 1 Th. feingepulvertes [765] graues Schwefelantimon mit 1 Th. Kallhydrat und 30 Wasser 1 St. lang, fälle das helle Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, theile das Gemengsel in 3 gleiche Theile, von denen jeder in einem besonderen Gefäße mit Wasser durch Subsidiren und Decanthiren gewaschen, dann auf das Filter gebracht wird. Hierauf trage man in die kochende filtrirte Lösung von 1 Th. trockenem kohlensauren Natron in 34 Wasser nach und nach den auf dem ersten Filter gesammelten Niederschlag, koche 1 Stunde lang und lasse die Lösung, welche, da nichts ungelöst bleibt, des Filtrirens nicht bedarf, zur Absetzung des Kermes langsam erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abgegossene Flüssigkeit wird wieder zum Kochen gebracht, unter Zufügen des Inhalts vom zweiten Filter, und eben so verfährt man mit dem dritten Filter. Der aus der zweiten Abkochung niederfallende Kermes pflegt der schönste zu sein. Der mit kaltem Wasser zu waschende Kermes beträgt nach dem Trocknen die Hälfte des angewandten grauen Schwefelantimons. Er ist als $\text{SbO}^3, 2\text{SbS}^3$ zu betrachten (gleich dem Rothspießglanzzerz), hält aber noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Natron. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 427).

4. Man kocht graues Schwefelantimon mit nicht überschüssiger Kalilauge, und lässt die heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten. Die vom niedergefallenen Kermes abfiltrirte Flüssigkeit, noch einigemal mit dem ungelösten Rückstande gekocht, liefert noch etwas Kermes. — Das ätzende Kali löst das Schwefelantimon viel reichlicher, als das kohlensaure; übrigens ist der Vorgang in der Hauptsache derselbe. 3KO zersetzen sich mit SbS^3 in 3KS und SbO^3 ; durch die 3KS wird eine gewisse Menge des übrigen SbS^3 gelöst, von dem sich beim Kochen ein Theil als Kermes abscheidet; das gebildete SbO^3 bleibt theils in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, theils tritt es nebst Kali an das ungelöst gebliebene SbS^3 , und verwandelt dieses in einen gelben oder braunen Crocus, aus welchem die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen endlich kein SbS^3 mehr aufzunehmen vermag. — Aber der niederfallende Kermes ist nach H. ROSK von dem mit kohlensaurem Alkali erhaltenen verschieden. Er fällt nicht als Pulver nieder, sondern bildet beim Erkalten eine dunkelbraune Gallerte, ist schwierig auszusüßen und zu trocknen, wobei er zu einer dunkelbraunen harten Masse von muschligen Bruche zusammenschrumpft, und hält kein Antimonoxyd beigemengt, sondern ist eine lose Verbindung von Dreifach-Schwefelantimon mit etwas Fünffach-Schwefelantimonkallium. Nach kürzerem Auswaschen ist er $= 2\text{SbS}^3 + \text{KS}, \text{SbS}^3$; nach längerem mit hellem Wasser $= 9\text{SbS}^3 + \text{KS}, \text{SbS}^3$. Die Bildung von KS, SbS^3 ist entweder daraus zu erklären, dass sich beim Kochen ein Theil des SbS^3 in niederfallendes Antimon und SbS^5 zersetzt, oder, was ROSK für wahrscheinlicher hält, vom Zutritt der Luft, welche einen Theil des Antimons oxydirt und dadurch die Menge des Schwefels zum Antimon relativ vergrößert. — Ein solcher Kermes tritt daher an kochende Weinsteinlösung kein Antimonoxyd ab, sondern entwickelt nur etwas Hydrothion; mit verdünnter Salzsäure entwickelt er viel Hydrothion; in einem Strom von Wasserstoffgas gegläht, liefert er Wasser, welches in dem KS, SbS^3 als Krystallwasser vorhanden war, und metallisches Antimon, von geschmolzenem KS, SbS^3 umgeben. H. ROSK.

Kocht man das graue Schwefelantimon mit einem Ueberschusse von Kali, so setzt das Filtrat beim Erkalten keinen Kermes ab. DUFLOS, H. ROSK. Leitet man durch eine solche Lösung kohlensaures Gas, so fällt schöner Kermes reichlich nieder; bewirkt die Kohlensäure keinen Niederschlag mehr, so fallen stärkere Säuren aus der von Kermes abfiltrirten Flüssigkeit nach vorausgegangener Kohlensäureentwicklung noch Spießglangschwefel. Kocht man die durch Kohlensäure gefällte und vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit mit frischem Schwefelantimon, so setzt sie, weil sie jetzt kohlensaures Kali hält, gleich beim Erkalten den Kermes ab, und dann nichts mehr beim Hindurchleiten von Kohlensäure.

HENNSMAN [766] (*Taschenb.* 1822, 184). [Die Kohlensäure fällt übrigens nicht blofs das Dreifach-, sondern auch das Fünffach-Schwefelantimon.] Statt durch Kohlensäure, lässt sich aus einer solchen Flüssigkeit auch durch 2fach-kohlensaures Kali oder Natron reichlich Kermes fällen, welcher frei von Antimonoxyd ist, aber an verdünnte Salzsäure, unter Erhöhung seiner Farbe etwas Kali abtritt, und bei der Reduction durch Wasserstoffgas Antimon nebst Schwefelantimonkallium lässt. LIEBIG.

Kocht man 100 Th. graues Schwefelantimon $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 30 Th. Kalihydrat und 300 Wasser, so setzt das Filtrat beim Erkalten 25 Th. oxydfreien Kermes ab; eine zweite Abkochung mit der Mutterlauge liefert 10, eine dritte 3,2 Th. Der ungelöste Rückstand beträgt 49 Th. — Kocht man $\frac{1}{4}$ Stunde lang 100 Schwefelantimon mit 33 Kalihydrat und 700 Wasser, so erhält man 13 Th. oxydfreien Kermes; bei der zweiten Abkochung 10 Th., bei der dritten nichts mehr. Die Mutterlauge liefert mit Schwefelsäure 18 Th. ziegelrothen Kermes, wenig Spießglanzschwefel beigemengt haltend, da er sich in concentrirter Salzsäure bis auf wenig Schwefel löst. — 100 Th. Schwefelantimon und 60 Th. Kalihydrat geben nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit Wasser ein Filtrat, welches beim Erkalten keinen Kermes absetzt. — Aber bei einstündigem Kochen von 100 Th. Schwefelantimon, 100 Kalihydrat und 2770 Wasser setzt das Filtrat 9 Th. gelblichen, oxydreichen Kermes ab. Die Mutterlauge, noch 3mal mit dem Rückstande gekocht, liefert gelbe Pulver, 6,3; 5,3 und 4 Th. betragend, immer Oxyd-reicher, so dass das bei der vierten Abkochung niedergefallene über die Hälfte an Oxyd hält. — Hat man die Mutterlauge von Kermes so oft mit dem ungelösten Rückstande gekocht, bis sie keinen Kermes mehr absetzt, so liefert sie wieder viel reinen Kermes, wenn man sie, statt mit dem Rückstande, mit frischem Schwefelantimon kocht; und dieses lässt sich oft wiederholen. DUFLOS.

Nach einigen Vorschriften kocht man die Kallilauge mit Schwefelantimon und Schwefel. 100 graues Schwefelantimon, 25 Schwefel, 150 Kalihydrat und 2400 Wasser, $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, liefern beim Erkalten des Filtrats 33 Th. schönen braunrothen Kermes, frei von Oxyd und überschüssigem Schwefel; die Mutterlauge, wieder mit dem Rückstande gekocht, löst diesen ganz auf, und gibt fast noch eben so viel und fast eben so guten Kermes. Die Mutterlauge hält kein Antimonoxyd, sondern unterschwefligsaures Kali. — Bei 100 Th. Schwefelantimon, 50 Schwefel, 150 Kalihydrat und 4800 Wasser fällt ein Gemenge von Kermes und Schwefel nieder, und bei 100 Th. Schwefelantimon, 100 Schwefel, 300 Kalihydrat und 4800 Wasser setzt das Filtrat beim Erkalten nichts ab, und bei Säurezusatz blofs Spießglanzschwefel. DUFLOS.

Es lässt sich auch mittelst der Verdrängungsmethode Kermes darstellen. Man bringt unten in den Trichter grobgestoßenen Quarz oder Glas, darüber ein inniges Gemenge von 1 Th. sehr fein geriebenem grauen Schwefelantimon, 2 Th. trockenem kohlensauren Natron (kohlensaures Kali gibt nach BOULLAY einen minder schönen Kermes), 3 Th. gelöschtem Kalk und 4 Th. gewaschenem und getrockneten Sand, bedeckt das Gemenge mit einer Schicht Sand, und lässt so lange kaltes Wasser langsam hindurchfließen, als das Ablaufende noch durch Säuren gefällt wird. Aus dem Filtrat schlägt man den Kermes durch kohlensaures Gas oder durch zwelfach-kohlensaures Natron nieder. MUSCULUS (*J. Pharm.* 22, 241; auch *Ann. Pharm.* 18, 344).

Oxydfreier Kermes lässt sich nach LIEBIG auf folgende Weise am zweckmäßigsten darstellen: Man digerirt 1 Th. fein geriebenes Schwefelantimon mit 1 Th. kohlensaurem Kali, $1\frac{1}{2}$ Th. Kalkhydrat und 15 Th. Wasser in einem verschlossenen Gefäße 2 Stunden lang, fällt das mit viel Wasser verdünnte Filtrat durch Schwefelsäure, kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, um das dem Schwefelantimon beigemischte Schwefelkallium zu zersetzen, und wäscht.

5. Man schmelzt graues Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali oder Natron zusammen, kocht die aus Dreifach-Schwefelantimon-Kalium [767] oder -Natrium und aus Antimonoxyd-Kali oder -Natron bestehende Masse mit Wasser aus, filtrirt heifs und lässt erkalten. — Wendet man auf 100 Th. (8 At.) Schwefelantimon 37,5 Th. (etwas über 7 At.) kohlensaures Kali an, so tritt folgende Zersetzung ein: $8\text{SbS}_3 + 7(\text{K}_2\text{O}, \text{CO}_2) =$

$6(\text{KS}, \text{SbS}^3) + \text{K}_2\text{O}, 2\text{SbO}^3 + 7\text{CO}^2$. Das gebildete Antimonoxydkali zerfällt bei stärkerem Glühen in metallisches Antimon und antimonigsaures Kali. Heißes Wasser löst das Schwefelkalium nebst dem grösseren Theile des Schwefelantimons auf, welches beim Erkalten des Filtrats theilweise als Kermes niederschlägt; der ungelöste Rückstand hält Schwefelantimon, Antimonoxyd, antimonige Säure und Kali. **BRUNZELIUS**. — Die Ausscheidung von metallischem Antimon bei längerem Schmelzen ist nicht von der Bildung antimonigsauren Kali's abzuleiten, sondern von der Bildung von KS, SbS^5 . **DUFLOS**, **H. ROSK**. Diese Zersetzung erfolgt durch die prädisponirende Affinität des Schwefelnatriums zum Fünffach-Schwefelantimon, weil dieses eine stärkere Säure ist, als das Dreifach-Schwefelantimon. — Beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser wird ausser dem Schwefelantimon-Kallum (oder -Natrium) durch das unzersetzt gebliebene kohlen-saure Alkali Antimonoxyd gelöst, welches sich beim Erkalten dem Kermes in feinen Nadeln frei oder fast frei von Alkali beigemengt. Die Ausbeute an Kermes ist viel grösser, als beim Kochen von grauem Schwefelantimon mit kohlen-saurem Alkali, weil sich beim Schmelzen mehr Schwefelantimon zersetzt, aber der Kermes ist mehr gelbbraun und hält mehr Oxyd beigemengt, doch in veränderlichen Verhältnissen. Je schneller man den Kermes nach dem Erkalten auf das Filter bringt, desto weniger Oxyd mengt sich ihm bei. Neben dem Oxyd hält er eine Verbindung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit Fünffach-Schwefelantimon, daher ein solcher mit kohlen-saurem Natron bereiteter Kermes bei der Zersetzung durch Chlorgas 8,5 Proc. Chlornatrium liefert. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes beim Erkalten in verschlossenen Gefässen abgesetzt hat, hält kohlen-saures Natron, Dreifach-Schwefelantimonnatrium und Fünffach-Schwefelantimonnatrium; sie gibt daher beim Abdampfen zuerst Krystalle von Fünffach-Schwefelantimonnatrium, dann von kohlen-saurem Natron; sie lässt bei Zusatz von zweifach-kohlen-saurem Natron braunrothen Kermes fallen, vermöge der Zersetzung des Dreifach-Schwefelantimonnatriums. **H. ROSK**.

Mit je mehr kohlen-saurem Alkali und je länger man schmelzt, desto weniger Antimonoxyd mengt sich dem Kermes bei; aber bei zu viel kohlen-saurem Alkali setzt sich kein Kermes ab. **DUFLOS**. — 100 Th. graues Schwefelantimon, mit 37,5 Th. kohlen-saurem Kali nur bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, scheiden kein metallisches Antimon aus, und liefern durch mehrmalige Auskochen 21 Th. Kermes, 25 Proc. Oxyd haltend. — Dasselbe Gemenge, $\frac{1}{2}$ Stunde im glühenden Fluss erhalten, scheidet Metall ab, und liefert 19 Th. Kermes, 9 Proc. Oxyd haltend. **DUFLOS**. — **GRIGER** erhielt nach diesem, von **BRUNZELIUS** empfohlenen Verhältnisse guten Kermes, nur $\frac{1}{4}$ Proc. Oxyd haltend. — 100 Th. Schwefelantimon mit 50 kohlen-saurem Kali zum ruhigen Schmelzen erhitzt, liefern bei der ersten Abkochen 17 Th. Kermes, 30 Proc. Oxyd haltend, bei der zweiten 12,5 Th., bei der dritten 11 Th. Die Mutterlauge hält Antimonoxyd. (**PAGENSTECHER** erhielt bei diesen Verhältnissen bei einer Abkochen 14 Th. Kermes, 33 Proc. Oxyd haltend). — Dasselbe Gemenge $\frac{1}{2}$ Stunde in glühendem Fluss erhalten, wobei sich viel metallisches Antimon ausscheidet, liefert bei 3 Abkochungen 25, 19 und 17 Th., zusammen 64 Th. Kermes, 9 Proc. Antimonoxyd haltend. Die Mutterlauge hält antimonige Säure. — 100 Th. Schwefelantimon mit 67 Th. kohlen-saurem Kali kurz geschmolzen, liefern bei einer Abkochen 10,3 Kermes, 21 Proc. Oxyd haltend; aber nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schmelzen, wobei sich 8 Th. Metall ausscheiden, 23 Th. Kermes, 6,5 Proc. Oxyd haltend. — 100 Th. Schwefelantimon, mit 150 kohlen-saurem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschmolzen, scheiden 12,5 Th. Antimon aus, aber die Abkochen setzt beim Erkalten keinen Kermes ab, [768] hält antimonige Säure, und lässt bei Säurezusatz ein Gemenge von Kermes und Spießglanzschwefel fallen. **DUFLOS**.

100 Th. graues Schwefelantimon geben mit 50 Th. trockenem kohlen-sauren Natron 9 Th. Kermes, 42 Proc. Oxyd haltend; mit 100 kohlen-saurem Natron liefern sie 52 Th. Kermes, 34 Proc. Oxyd haltend. **PAGENSTECHER**.

100 Th. Schwefelantimon liefern mit 50 trockenem kohlen-sauren Natron viel Kermes, reich an Oxyd, dem auf nassem Wege mit kohlen-saurem Natron erhaltenen ähnlich; die Mutterlauge gibt mit kohlen-saurem Ammoniak einen feuerfarbigen, mit zweifach-kohlen-saurem Natron einen braunrothen aufgequollenen Niederschlag; beide Niederschläge sind oxydfrei, und lösen sich völlig in heissem

kohlensauren Natron, woraus beim Erkalten guter Kermes niederrfällt. — Bei 100 Th. Schwefelantimon auf 100 kohlensaures Natron schmilzt die Masse schwieriger, scheidet mehr Metallkörner aus, und lässt beim Auskochen mit Wasser weniger Rückstand, aber das Filtrat setzt beim Erkalten weniger Kermes ab, und wird daher durch zweifach-kohlensaure Alkalien stärker gefällt. — Bei 100 Th. Schwefelantimon auf 200 kohlensaures Natron scheidet sich viel Metall aus; das Uebrige löst sich fast ganz in heissem Wasser, aber das Filtrat, in verschlossenen Gefäßen erkaltend, setzt keinen Kermes ab, sondern erst nach einiger Zeit weisse Krystallflocken von antimonigsurem Natron; zweifach-kohlensaures Natron schlägt aus dem Filtrate viel oxydfreien Kermes nieder. Bei überschüssigem kohlensauren Natron entsteht also zu viel Schwefelnatrium, welches alles Schwefelantimon gelöst behält. **LIEBIG.**

LIEBIG schmelzt 100 Th. Schwefelantimon mit 25 Th. trockenem kohlensauren Natron bis zum ruhigen Schmelzen, unter Umrühren mit einem Pfefenstiele. gießt die Masse auf einen Ziegelstein aus, pulvert sie sehr fein, kocht 1 Th. des Pulvers mit 2 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und 16 Th. Wasser 1 St. lang, filtrirt, lässt erkalten, kocht die vom Kermes decanthirte Flüssigkeit mit dem ungelösten Rückstande, und wiederholt dieses so lange, bis nur noch gelber oder gelbbrauner Crocus übrig ist. Eine einzelne Abkochung liefert wenig Kermes, aber durch öftere Wiederholung derselben erhält man viel und sehr schönen Kermes.

Man setzt bisweilen dem zu schmelzenden Gemenge von Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali etwas Schwefel zu; z. B. nach **DOLLFUS** 100 Th. Schwefelantimon, 4,7 Schwefel und 50 trocknes kohlensaures Natron; nach **TROMMSDORFF** 100 : 6 : 50, nach dem *Pharmac. Boruss. ed. 5* : 100 : 50 : 75 und nach **BUCHOLZ** 100 Schwefelantimon, 22 Schwefel und 150 kohlensaures Kali. Hierdurch erhält man mehr Kermes, minder reich an Oxyd, aber missfarbiger, wohl weil er mehr Fünffach-Schwefelantimon-Natrium (oder -Kalium) enthält. — 100 Th. Schwefelantimon geben mit 22 Schwefel und 150 kohlensaurem Kali 63 Th. missfarbigen Kermes, 29 Proc. Oxyd haltend. **PAGENSTECHE**. Die geschmolzene Masse löst sich bis auf 11 Th. in kochendem Wasser, und liefert 50 Th. Kermes, 13,5 Proc. Oxyd haltend. Bei 100 Th. Schwefelantimon, 25 Schwefel und 100 kohlensaurem Kali erhält man 45 Kermes, 9 Proc. Oxyd haltend. **DUFLOS.**

6. Man glüht graues Schwefelantimon mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali oder Natron und Kohle, kocht die Masse mit Wasser und lässt das Filtrat erkalten. — Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein gallertartiger brauner Kermes ab, welcher eine Verbindung von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, und vom officinellen Kermes ganz verschieden ist. **LIEBIG.**

100 Th. Schwefelantimon, mit 100 schwarzem Fluss geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und heifs filtrirt, liefern eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer braunen Gallerte geseht; diese färbt auch nach längerem Auswaschen das Wasser gelb, und trocknet sehr schwer. Setzt man dem heissen Filtrate vor der Gallertbildung kohlensaures Kali [769] oder Natron zu, und kocht es $\frac{1}{2}$ St., so fällt beim Erkalten schöner officineller Kermes als feines lockeres, leicht auszuwaschendes und zu trocknendes Pulver nieder. **LIEBIG.** — Die durch starkes Glühen von 100 Th. Schwefelantimon mit 200 Th. schwarzem Fluss erhaltene Masse liefert beim Auskochen mit Wasser ein farbloses Filtrat, welches beim Erkalten nichts absetzt, aber bei Zusatz kohlensaurer Alkalien dicken oxydfreien Kermes fallen lässt. **LIEBIG.** — Hierher gehört auch der Kermes, welchen man durch Auskochen der Spießglangschlacke darstellt, welche sich bei der Darstellung des Antimons durch Weinstein und Salpeter (II, 730, 2) über das Metall lagert.

100 Th. Schwefelantimon, mit 300 Weinstein blofs bis zu dessen Verkohlung erhitzt, liefern oxydhaltigen Kermes, weil hier das entstandene kohlensaure Kali auf das Antimon oxydirend wirkt. **LIEBIG.** — 100 Th. Schwefelantimon, mit 400 Th. Weinstein stärker geblüht, liefern 56 Th. metallisches Antimon, und die Abkochung setzt beim Erkalten nichts, bei Säurezusatz wenig ziegelrothen Kermes ab. **DUFLOS.**

100 Th. Schwefelantimon, 12,5 Th. Schwefel, 50 Th. kohlsaures Kali und 4 Th. Kohle scheiden Metall ab; das Uebrige löst sich fast ganz in kochendem Wasser, welches 48,4 Th. oxydfreien Kermes absetzt. — Bei 25 Th. Schwefel, 100 kohlsaurem Kali und 8 Kohle erhält man 9 Th. Metall; das Uebrige löst sich in helfsem Wasser, und setzt 16 Th. oxydfreien Kermes ab. DUFLOS.

100 Th. Schwefelantimon, mit 100 schwefelsaurem Kali und 17 Kohle geschmolzen, und in helfsem Wasser gelöst, liefern 83 bis 100 Th. Kermes. BUCHOLZ. PAGENSTECHEK erhielt auf diese Weise 22 Th. Kermes, sehr missfarbig, 43 Proc. Oxyd haltend. Auch DUFLOS erhielt nur $\frac{1}{3}$ so viel, wie BUCHOLZ, und der Kermes hielt 22,75 Proc. Oxyd. Dieser Oxydgehalt rührt daher, dass die Kohle zur vollständigen Umwandlung des schwefelsauren Kali's in Schwefelkallium nicht hinreicht; es wird daher zum Theil nur die Schwefelsäure zersetzt, und das bloßgelegte Kali verwandelt einen Theil des Schwefelantimons in Antimonoxyd. DUFLOS. — 100 Th. Schwefelantimon, 100 schwefelsaures Kali, und 25 Kohle, einige Zeit in glühendem Fluss erhalten, geben 19 Th. metallisches Antimon und nur 11 Th. oxydfreien Kermes. Also zersetzt sich auch hier bei längerem Schmelzen das Dreifach-Schwefelantimonkallium einem Theil nach in Fünffach-Schwefelantimonkallium und metallisches Antimon. — Bei 100 Schwefelantimon auf 50 schwefelsaures Kali und 12,5 Kohle erhält man 6 Th. metallisches Antimon und viel mehr Kermes, als im vorigen Falle, frei von Oxyd. DUFLOS. — Der mit schwefelsaurem Kali und Kohle erhaltene Kermes stellt dieselbe gallertartige Masse dar, wie der mit schwarzem Fluss erhaltene. LEBIG.

Auch wenn man Schwefelantimon mit einer Lösung des Einfach-Schwefelnatriums in Wasser kocht, liefert das Filtrat einen ähnlichen missfarbigen, viel Schwefelnatrium haltenden Kermes. LEBIG. Aehnlich verhält sich der Kermes, durch Auflösen von Schwefelantimon in kochendem wässrigen Einfach-Schwefelkallium und Erkalten erhalten. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser theilt er kochendem Wasser Schwefelkallium nebst etwas Schwefelantimon mit, aber auch durch langes Kochen lässt er sich nicht völlig von Schwefelkallium befreien. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 27, 294).

7. Man verwandelt die wässrige Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums durch Kochen mit Antimon in die des Dreifach-Schwefelantimonnatriums und fällt sie durch eine Säure. — Da sich das Fünffach-Schwefelantimonnatrium durch Krystallisiren von allem Arsen befreien lässt, so lässt sich aus ihm und arsenfreiem Antimon ein arsenfreier Kermes darstellen. — Man kocht 100 Th. der krystallisirten Verbindung mit 32 Th. geschlämmtem Antimompulver und 1000 Th. Wasser im blanken eisernen Kessel unter Ersetzung des Wassers 1 bis 2 Stunden, und sättigt das mit ausgekochtem [770] Wasser verdünnte Filtrat nicht ganz mit verdünnter Salzsäure. So erhält man 92 Th. schön rothbraunen, oxydfreien Kermes. DUFLOS. — Ist das Fünffach-Schwefelantimonnatrium nicht durch Umkrystallisiren von anhängendem Natron befreit, oder wird das Gemisch während des Erkaltes der Luft dargeboten, oder wird unausgekochtes Wasser zum Verdünnen des Filtrats oder zum Auswaschen des Kermes angewandt, so kann dieser Kermes Oxyd halten. Wenn man jedoch weniger Salzsäure zufügt, als zur Sättigung des Natrons nöthig ist, so dass es bloß in Zweifach-Hydrothionnatron verwandelt wird, so ist die Fällung des Kermes des noch vollständig, und das Hydrothion zersetzt das etwa vorhandene Antimonoxyd in Schwefelantimon. DUFLOS. — Früher filtrirte DUFLOS die kochende Flüssigkeit unter öfterem Umrühren in 640 Th. Wasser, in welchem 16 Th. Kochsalz und 32 Th. Glaubersalz gelöst waren; diese Salze beförderten die Abscheidung des, 40 bis 48 Th. betragenden, Kermes.

Bei den Bereitungen des Kermes (3, 4 u. 5) ist es Regel, die vom niedergefallenen Kermes decanthirte Flüssigkeit mit dem beim vorigen Kochen ungelöst gebliebenen Rückstande wieder zu kochen und zu filtriren, so lange das Filtrat beim Erkalten noch schönen Kermes absetzt. — Bei den Bereitungen (3, 4, 5 u. 6) löst man gewöhnlich das helfse Filtrat in eine größere Menge warmen Wassers laufen, bei dessen Erkalten sich der Kermes absetzt. — Man wäscht ihn anfangs durch Subsidiiren und Decanthiren, später auch dem Filter mit ausgekochtem, noch warmen Wasser, weil lufthaltiges Wasser nach CLUZEL oxydierend wirkt. DUFLOS empfiehlt das Auswaschen mit kochendem Wasser, um das Antimonoxyd, H. ROSE,

um das Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium auszuziehen; das zuerst ablaufende helfse Waschwasser setzt beim Erkalten Kermes ab, weil das sich dem helfsen Wasser mittheilende Schwefel-Kalium oder -Natrium Schwefelantimon mit sich nimmt. Doch kann kochendes Wasser bei längerer Einwirkung einen Theil des Kermes zersetzen, s. u. Daher wird das helfse Waschen von GAY-LUSSAC u. A. verboten. — LIEBIG digerirt die nach (4, 5 u. 6) erhaltenen Arten von Kermes, um sie von ihrem Gehalt an Schwefelkalium oder Schwefelnatrium zu befreien, mit verdünnter Weinsäure, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Der nach (1) erhaltene Kermes ist eine dichte, risige Masse von 4,15 spec. Gew. und muschligem Bruche, Grauspiefsglanzerz ziemlich stark ritzend, dunkelbleigrau, in dünnen Stücken mit dunkelhyacinthrother Farbe durchscheinend, von rothbraunem Pulver, welches etwas dunkler ist, als das des gewöhnlichen Kermes. FUCHS. — Kermes (2) ist ein braunrothes, lose zusammenhängendes Pulver. Der Oxyd-haltende Kermes (3, 4 u. 5) erscheint als ein lose zusammenhängendes rothbraunes Pulver, welches beim Reiben auf Papier einen braunrothen Strich gibt (nach dem Waschen mit kochendem Wasser einen schwarzgrauen). LIEBIG. — Der an Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium reiche Kermes (6) trocknet zu harten braunen Massen von muschligem Bruche ein, ein braunes Pulver liefernd. — Oxyd-freier Kermes (1 oder 2), nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, verwandelt sich völlig in krystallisch-strahliges graues Schwefelantimon, ein schwärzliches Pulver liefernd. Oxyd-haltender gibt eine schlackenartige Masse. FUCHS. Auch kalte Salzsäure verwandelt den Kermes in einigen Tagen in graues Schwefelantimon. PROBST.

[771] Der reine Mineralkermes ist mit BERZELIUS, H. ROSE und FUCHS als amorphes Dreifach-Schwefelantimon zu betrachten. — Hierfür spricht Folgendes: Das graue Schwefelantimon wird durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen zu rothem. FUCHS. — Der aus Antimonoxysalzen durch Hydrothion gefällte Kermes ist oxydfrei und wasserfrei, und zeigt die Farbe und übrigen Eigenschaften des Kermes. — 153 Th. (1 At.) Antimonoxyd, in einer kochenden Weinsteinlösung gelöst, und durch Hydrothion gefällt, liefern 177,16 Th. im Sandbade getrockneten Kermes, beim Schmelzen unter Verlust von 3,25 Wasser in 173,91 graues Schwefelantimon übergehend. [Es hätten 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon erhalten werden müssen; der geringe Unterschied ist von Feuchtigkeit im angewandten Antimonoxyd oder von einigem Verlust bei dem Versuche abzuleiten.] 100 Th. des so erhaltenen, im Sandbade getrockneten Kermes, in concentrirter Salzsäure gelöst, und durch Wasser gefällt, liefern 86,7 Th. Algarothpulver, während 100 Th. graues Schwefelantimon, auf dieselbe Weise behandelt, 87 liefern. Hiernach ist dieser Kermes Dreifach-Schwefelantimon, dem eine kleine Menge Hydrothion-Antimonoxyd [oder Wasser] anhängt. R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 25, 375). — 100 Th. aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällter Kermes, im Wasserbade getrocknet, schmelzen in einer Glasröhre, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, zu grauem Schwefelantimon zusammen, unter Verlust von nur 0,37 ($\frac{1}{3}$ Proc.) gelblichem Wasser, etwas Hydrothion und Ammoniak haltend (auch ROBIGNY, GAY-LUSSAC und O. HENRY erhielten beim Erhitzen von Kermes ammoniakhaltendes Wasser; vielleicht zieht der Kermes aus der Luft Ammoniak an). Die Umwandlung in graues Schwefelantimon erfolgt noch weit unter dem Glühpunkte, und pflanzt sich von der am meisten erhitzten Stelle durch die ganze Masse fort; nur das dem Glase Anhängende bleibt zum Theile roth. GM. — Der aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällte Kermes, im Wasserbade getrocknet, verliert beim Schmelzen bloß $\frac{1}{2}$ Proc. Hydrothiongas, und ist in graues Schwefelantimon verwandelt. GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 132). — Nach ROBIGNY soll der aus Brechweinstein erhaltene Kermes 10 Proc. Wasser liefern; doch gibt er nicht an, ob und wie der Kermes zuvor getrocknet wurde.

Der nach den Weisen (3, 4 u. 5) erhaltene Kermes enthält veränderliche, oft große Mengen von Antimonoxyd (zum Theil in Verbindung mit Kali oder Natron), und kleinere von Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium; der nach (6) hält kein Antimonoxyd, aber desto mehr von der letzteren Verbindung, welche ihn missfarbig macht. — Das Antimonoxyd befindet sich im Kermes nicht chemisch mit dem Schwefelantimon verbunden, sondern in Krystallen beigemengt, und lässt sich daher am besten unter dem Mikroskop entdecken. Es hält wenig oder kein Alkali. H. ROSK. Nach LIEBIG ist das Antimonoxyd, wenigstens zum Theil, chemisch mit dem Schwefelantimon verbunden. Doch bemerkt er, dass sich dem Kermes durch langes Waschen alles Antimonoxyd und Antimonoxydalkali entziehen lasse, so dass reines Schwefelantimon bleibt. — Schmelzt man oxydhaltigen Kermes in einem Strom von reinem kohlenstoffsauren Gas, so gibt die Masse kein rein graues Pulver, sondern dasselbe zeigt einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche; doch lassen sich sehr kleine Mengen von Oxyd leichter unter dem Mikroskop, als auf diese Weise entdecken. H. ROSK. — Eine kochende Lösung des Weinstein zieht aus reinem grauen Schwefelantimon und aus oxydfreiem Kermes nur eine Spur Oxyd, so dass sich das Filtrat mit Hydrothion röthet. Aus frischgefälltem, noch feuchten oxydhaltigen Kermes zieht er viel Oxyd, aber nach dem Trocknen nicht viel mehr, als aus oxydfreiem. H. ROSK. Nach BUCHNER und PAGENSTECHER lässt sich auch aus dem getrockneten und selbst aus dem geschmolzenen [772] oxydhaltenden Kermes durch Weinstein das Oxyd ausziehen. — Auch an warme Weinsäure und an kalte Salzsäure tritt er das Antimonoxyd ab. — Der oxydhaltende Kermes löst sich im feuchten Zustande nicht völlig in kalter Kallauge, sondern lässt ein gelbes Gemisch von Antimonoxyd-Kali und Schwefelantimon. LIEBIG. — Kermes (6), welcher kein Oxyd, aber Fünffach-Schwefelantimonnatrium hält, bei 65° getrocknet, entwickelt bei 140° kein Wasser, aber beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas entwickelt er das Krystallwasser dieser Verbindung, welche übrigens unzersezt neben dem reducirten Antimon zurückbleibt. Er lässt sich selbst durch längeres Waschen mit heissem Wasser nicht völlig vom Schwefelsalze befreien. H. ROSK. Er löst sich im feuchten Zustande völlig in kalter Kallauge, und Säuren fällen aus der Lösung Schwefelantimon unter Entwicklung von Hydrothion. LIEBIG. Er entwickelt beim Erhitzen mit Weinsäure Hydrothion. LIEBIG.

Nicht mehr haltbar ist die frühere Ansicht, nach welcher der Kermes Hydrothion-Antimonoxyd = $\text{SbO}_3, 3\text{HS}$ sein sollte, und die ähnliche von BUCHNER und GAY-LUSSAC, welche ihn als ein Hydrat des Dreifach-Schwefelantimons, zum Theil mit Antimonoxyd verbunden, betrachten. Der Kermes müsste dann beim Erhitzen bedeutende Mengen von Wasser liefern.

Da das reine, nach (1 oder 2) erhaltene Dreifach-Schwefelantimon die rothe Farbe und übrigen Eigenschaften des Kermes besitzt, so sind die nach veränderlichen Verhältnissen vorkommenden Beimengungen und Beimischungen von Antimonoxyd, Antimonoxyd-Alkali, Fünffach-Schwefelantimon-Kalium oder -Natrium und Wasser nicht als wesentlich zum Kermes gehörig zu betrachten. Sie machen seine Farbe eher schmutziger, als schöner. Nur ertheilen sie, besonders das Antimonoxyd, dem Kermes eine stärkere medicinische Wirkung. Da jedoch der Oxydgehalt sehr veränderlich ist, und selbst dann noch wechseln kann, wenn man nach derselben Vorschrift verfährt, je nach der Temperatur beim Erkalten, je nachdem man den Kermes früher oder später von der Flüssigkeit trennt u. s. w., so fragt es sich, ob nicht der oxydfreie Kermes für den Arzneizweck den Vorzug verdient, da er vermöge seiner feinen Vertheilung und seines amorphen Zustandes, gleich dem ebenfalls oxydfreien Spießglanzschwefel, größere Wirksamkeit besitzt, als das graue Schwefelantimon; wollte man diese in einzelnen Fällen noch erhöhen, so ließen sich bestimmte Mengen von Antimonoxyd oder Brechweinstein beifügen. Hierfür würde der Kermes (2, a und 7) als arsenfrei besser dienen, als der Kermes (2, b); am leichtesten lässt sich jedoch ein solcher oxydfreier Kermes nach LIEBIG'S Weise (II, 752, unten) darstellen.

Analysen des Kermes, meistens ältern Ursprungs, und nicht mehr befriedigend, besonders weil man die Gegenwart des gewässerten Fünffach-Schwefelantimon-Kaliums oder -Natriums übersah, s. bei CLUZEL, THENARD, ROBIGNOT, BUCHNER, BRANDES und O. HENRY in den (II, 728) angeführten Abhandlungen.

Analysen von H. ROSK. a. Kermes (3), durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhalten, nicht ganz sorgfältig getrocknet. — b. Kermes (3), durch Kochen mit kohlensaurem Kali erhalten. — c. Kermes (4), durch Kochen mit Kalilauge erhalten, kürzer gewaschen = $2\text{SbS}^3 + \text{KS, SbS}^5 + 2\text{Aq.}$ — d. Derselbe nach langem Auswaschen mit heissem Wasser = $9\text{SbS}^3 + \text{KS, SbS}^5$.

	a	b	c	d
Sb	67,81	69,00	61,91	67,08
S	28,24	28,41	30,26	29,44
Na	1,33	K 2,25	5,66	3,48
HO	2,62	.	2,17	.
	100,00	99,66	100,00	100,00

Zersetzungen des Mineralkermes. Der Kermes zeigt dieselben Zersetzungen, wie das graue Schwefelantimon, nur dass die [773] auf nassem Wege wegen seiner größeren Vertheilung meistens leichter erfolgen, und dass die Beimengung von Antimonoxyd kleine Abänderungen bewirken kann. Er zeigt folgende besondere Erscheinungen: 1. Der oxydfreie Kermes, mit einem glühenden Körper berührt, verglimmt an der Luft zu schwefliger Säure, antimoniger Säure und Antimonoxyd. LIEBIG. — 2. Frischgefällter Kermes, mit viel Wasser bei abgehaltener Luft anhaltend gekocht, zersetzt sich völlig in Hydrothiongas und Antimonoxyd, welches im Wasser gelöst bleibt. Mit viel Wasser übergossen und der Luft dargeboten, verschwindet er nach einiger Zeit völlig, bis auf einige weisse Flocken. GEIGER u. HESSE (*Ann. Pharm.* 7, 19). — Auch A. VOGEL (*J. Pharm.* 8, 148) fand, dass Wasser, wiederholt mit Kermes gekocht, jedesmal Antimonoxyd auszieht. — 3. Aus Brechweinstein durch Hydrothion gefällter Kermes gibt mit wässrigem Ammoniak eine farblose Lösung, welche an der Luft wieder Kermes absetzt. CAPITAINE. 1 Th. Kermes löst sich in 600 Th. wässrigem Ammoniak fast völlig. GAROT. — Oxydhaltender Kermes, z. B. der durch Schmelzen von 100 Th. Schwefelantimon mit 37,5 kohlensaurem Kali nach BERZELIUS' Weise (II, 753) erhaltene, löst sich höchst wenig in kaltem oder warmem, verdünntem oder concentrirtem Ammoniak, so dass Säuren nur einen geringen Niederschlag geben. Bei Zusatz von Schwefelmilch erfolgt durch Bildung von Fünffach-Schwefelantimon die Lösung reichlicher, und Säuren fällen daraus Spießglanzschwefel. Daher dient das Ammoniak, um eine Beimengung von Spießglanzschwefel zu entdecken. GRIGER. — 4. Frischgefällter noch feuchter Kermes bildet mit Kalihydrat unter Wärmeentwicklung eine citrongelbe Masse, aus welcher Wasser Schwefelkalium, Schwefelantimon und etwas Antimonoxyd-Kali auszieht, während ein gelbes Gemeng bleibt (Kali-haltender Crocus), aus Antimonoxyd-Kali und einer Verbindung von Kermes mit Antimonoxyd bestehend. BERZELIUS. — Aus dem Filtrat fällt 2fach-kohlensaures Kali eine Verbindung von 3 At. Dreifach-Schwefelantimon mit 1 At. Schwefelkalium, mit Antimonoxyd gemengt, welchem sein Kali durch die Kohlensäure entzogen wurde, als dicken braunen Niederschlag; die übrige Flüssigkeit entwickelt mit Säuren Hydrothion unter Fällung von wenig Spießglanzschwefel, durch Einwirkung der Luft erzeugt. Mit einfach-kohlensaurem Kali gesteht die Lösung erst nach einiger Zeit zu brauner Gallerte, unter Abscheidung derselben Verbindung. Diese fällt auch beim Verdünnen mit Wasser häufig gallertartig nieder, weil die auflösende Kraft des Schwefelkaliums auf das Schwefelantimon bei der Verdünnung abnimmt. LIEBIG. — In überschüssiger kalter verdünnter Aetzlauge löst sich der durch Hydrothion aus salzsaurem Antimonoxyd gefällte Kermes sogleich vollständig, weil die Menge des Kali's hinreicht, alles Antimonoxyd zu binden, und die des Wassers, das Antimonoxyd-Kali zu lösen. Die farblose Lösung lässt bei Salzsäure-Zusatz sämmtliches Antimon als Schwefelantimon fallen, ohne Entwicklung von Hydrothion. Auch

kohlensaures Ammoniak fällt aus der sehr verdünnten Lösung alles Antimon und allen Schwefel als gelbrothen Kermes; 2fach-kohlensaures Kall oder Natron wirken eben so, nur geben diese einen braunroth gefärbten gallertartigen Niederschlag, aus 3 At. Dreifach-Schwefelantimon, 1 Schwefelkallium und aus Antimonoxyd bestehend; elfach-kohlensaures Kall oder Natron bewirkt erst nach längerer Zeit gallertartiges Gestehen der Flüssigkeit; der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung. [774] Antimonoxyd oder Algarothpulver verwandelt sich in der Lösung des Kermes in Kalllauge unter Aufnahme sämtlichen Schwefelantimons in eine braune Verbindung von Schwefelantimon, Antimonoxyd und Kall. — Die Lösung zieht aus der Luft begierig Sauerstoff an, setzt glänzende Krystalle von antimonig-saurem Kall ab, und hält jetzt Fünffach-Schwefelantimonkallium. — Kocht man das auf nassem Wege erhaltene Dreifach-Schwefelantimon mit Kalllauge, so enthält die Lösung dieselben Stoffe, doch eine grössere Menge von Schwefelantimon, die sich beim Erkalten in Verbindung mit etwas Schwefelkallium und Antimonoxyd absetzt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert mit 2fach-kohlensaurem Kall einen Niederschlag von Schwefelantimon mit etwas Schwefelkallium, frei von Antimonoxyd. Ganz auf dieselbe Weise verhält sich die durch Behandlung von grauem Schwefelantimon mit Kalllauge erhaltene, und vom Crocus abfiltrirte Lösung. LIEBIG. — Auch in Natronlauge löst sich der noch feuchte Kermes leicht, der getrocknete viel langsamer zu einer anfangs wasserhellen Flüssigkeit auf, welche sich an der Luft trübt unter Absatz eines grauweißen Pulvers von antimoniger Säure. GRIGER. — In Hydrothion-Ammoniak löst sich der Kermes leicht. BUCHNER. — Er löst sich nicht in schwefliger Säure. BERTHIER. — Die Zersetzung mit Kalomel s. b. Quecksilber.

Verbindungen des Dreifach-Schwefelantimons. — a. Mit Antimonoxyd. — b. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Dreifach-Schwefelantimonmetallen*, *Hyposulfantimoniten*. In diesen Verbindungen verhält sich das Schwefelantimon als eine sehr schwache Säure. Die Natur liefert vorzüglich Verbindungen des Dreifach-Schwefelantimons mit Schwefelblei, -Eisen, -Kupfer und -Silber, in welchen auf 1 At. Schwefelantimon $1, 1\frac{1}{3}, 1\frac{1}{2}, 2, 3, 4, 6$ oder 9 At. des basischen Schwefelmetalls kommen. In diesen Schwefelsalzen vertreten sich Dreifach-Schwefelarsen und Dreifach-Schwefelantimon ohne Aenderung der Krystallform. H. ROSK. (Pogg. 15, 414 u. 587; 28, 435). — Die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Verbindungen mit Schwefelkallium oder Schwefelnatrium bilden die gewöhnliche *Spießsglanzleber*, *Hepar Antimonii*, welche, wenn sie weniger Schwefelantimon hält, völlig, wenn sie mehr hält, unter Abscheidung eines Theils desselben in heissem Wasser löslich ist. Hieraus fällt beim Erkalten noch ein Theil als Kermes nieder, der andere ist durch Säuren, selbst Kohlensäure, fällbar.

B. *Vierfach-Schwefelantimon?* — *Antimoniges Sulfid*. — Man leitet durch die Auflösung der antimonigen Säure oder des antimonigsauren Kall's in Salzsäure Hydrothiongas. BERZELIUS, H. ROSK. — Gelbrothes Pulver, dem Goldschwefel ähnlich. — Wird beim Erhitzen, unter Entwicklung von 1 At. Schwefel, zu grauem Schwefelantimon. Löst sich in kochender Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothion und Fällung von Schwefel, zu salzsaurem Antimonoxyd auf. BERZELIUS. Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe. CAPITAINE. — Vielleicht bloß Gemeng von Drel- und Fünffach-Schwefelantimon.

H. ROSK.

Sb	129	66,84	66,14 bis 66,55
4S	64	33,16	33,86 „ 33,45
Sbs ⁴	193	100,00	100,00 100,00

C. *Fünffach-Schwefelantimon*. — *Antimonsulfid*, *Spießsglanzsulfid*, *goldfarbiger Spießsglanzsulfid*, *Goldschwefel*, *Sulphur Antimonii auratum*. [775] — Nur im amorphen Zustande bekannt. — *Bildung und Darstellung*.

1. Man versetzt Fünffach-Chlorantimon mit Wasser und Weinsäure, leitet Hydrothiongas hindurch und sammelt den Niederschlag, H. ROSE; oder man leitet Hydrothiongas durch in Wasser vertheilte Antimonsäure. BERZELIUS. — 2. Man bereitet, wie bei der Darstellung des Kermes, eine wässrige Lösung von einem Schwefelalkalimetall (Kalium, Natrium, Baryum, Calcium) und von Schwefelantimon mit so viel Schwefel, dass die Flüssigkeit neben Einfach-Schwefelalkalimetall Fünffach-Schwefelantimon enthält. Es wird daher dem Dreifach-Schwefelantimon und dem alkalischen Ingrediens entweder beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser noch so viel Schwefel zugefügt, dass sich das Dreifach- in Fünffach-Schwefelantimon verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch auch beim Aussetzen einer wässrigen Lösung von Dreifach-Schwefelantimonalkalimetall an die Luft; indem ihr Sauerstoff einen Theil des Alkalimetalls oxydirt, tritt der damit verbunden gewesene Schwefel an das Dreifach-Schwefelantimon. — Aus der erhaltenen Lösung von Fünffach-Schwefelantimon-Kalium, -Natrium u. s. w. wird durch Zusatz einer stärkeren Säure das Fünffach-Schwefelantimon gefällt, während das Schwefelalkalimetall unter Hydrothiongasentwicklung in ein Alkalisalz verwandelt wird. z. B. $3\text{NaS}, \text{SbS}^5 + 3\text{SO}^3 + 3\text{H}^0 = 3(\text{NaO}, \text{SO}^3) + 3\text{HS} + \text{SbS}^5$. — Wendet man beim Kochen der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Schwefel an, so kann sich neben dem Fünffach-Schwefelantimonmetall auch Fünffach-Schwefelalkalimetall bilden, und eine zugefügte Säure fällt dann aus der erstern Verbindung Fünffach-Schwefelantimon, aus der letztern Schwefelmilch, welche mit einander einen blässeren Goldschwefel liefern.

a. Methoden, blofs auf nassem Wege. — Man kocht ein ätzendes Alkali mit grauem Schwefelantimon, Schwefel und Wasser und schlägt das Filtrat durch eine Säure nieder, welche mit dem Alkali ein lösliches Salz bildet. — Beim Kochen entsteht antimonsaures Alkali und Fünffach-Schwefelantimonalkalimetall, und zwar bei Natron nach MITSCHERLICH auf folgende Weise: $18\text{NaO} + 8\text{SbS}^3 + 16\text{S} = 3(\text{NaO}, \text{SbO}^5) + 5(3\text{NaS}, \text{SbS}^5)$. Das gebildete antimonsaure Natron bleibt größtentheils ungelöst. Denkt man sich, das Filtrat halte blofs $(3\text{NaS}, \text{SbS}^5)$, so gibt dieses mit 3 At. oder mehr SO^3 unter Zersetzung von 3 At. H^0 folgendes: $3(\text{NaO}, \text{SO}^3) + \text{SbS}^5 + 3\text{HS}$. Sofern jedoch auch etwas antimonsaures Natron gelöst ist, aus welchem die Schwefelsäure Antimonsäure frei macht, so verwandelt sich diese mit einem Theil des entwickelten Hydrothions in SbS^5 .

a. Man kocht 1 Th. graues Schwefelantimon und 1 Schwefel mit Aetzlauge, verdünnt, filtrirt und fällt durch verdünnte Schwefelsäure. WESTRUMB.

β. 1 Th. Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Schwefel werden eben so behandelt, GÖTTLING (zu blasser Niederschlag).

γ. Man kocht 72 Th. (8 At.) graues Schwefelantimon, 13 Th. (16 At.) Schwefel, 48 Th. (15 At.) trocknes kohlen-saures Natron und 52 Th. (36 At.) Kalk. (18 At. Kalk würden hinreichen, um dem kohlen-sauren Natron die Kohlensäure zu entziehen; der Ueberschuss des Kalks dient zur Beschleunigung dieser Zersetzung.) MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 458).

δ. Man kann auch nach der Verdrängungsmethode verfahren, ganz wie bei der Bereitung des Kermes (II, 752), nur dass man dem Gemenge von 2 Th. feinem Schwefelantimon, 4 trocknem kohlen-sauren Kali oder [776] Natron, 6 gelöschtem Kalk und 8 gewaschenem Sand noch 1 Th. Schwefelblumen zufügt. Das Filtrat, mit Salzsäure gefällt, liefert sehr schönen Goldschwefel, dessen Menge der des angewandten Schwefelantimons fast gleich kommt. MUSCULUS (*J. Pharm.* 22, 241).

ε. Man kocht 1 Th. Schwefelantimon mit 1 Schwefel, 2 Kalk und 8 Wasser 1 Stunde lang unter Ersetzung des Wassers, und fällt das Filtrat durch Salzsäure. Das Ungelöste wird noch 2mal mit Wasser ausgekocht. АЛЕКСАН (*Repert.* 9, 274).

ς. Man sättigt kochende Aetzlauge mit Schwefel, fügt zu der Lösung auf

7 Th. aufgelösten Schwefel 13 Th. gepulvertes metallisches Antimon, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde, verdünnt, filtrirt und fällt durch Schwefelsäure. Dem Spießglanzschwefel mengt sich allerdings, von der Zersetzung des unterschwefligsauren Kali's her-rührender, Schwefel bei. DUFLOS.

γ. Man löst 55 Th. durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit $\frac{1}{5}$ seines Ge-wichts Kohle erhaltenes Einfach-Schwefelkallium in 165 Th. Wasser, kocht mit 40 Th. Schwefel bis zur Lösung, filtrirt von der Kohle ab, kocht mit 64 Th. fein-gepulvertem metallischen Antimon bis zur völligen Lösung, filtrirt, verdünnt und fällt mit Schwefelsäure. DUFLOS (*Br. Arch.* 29, 94; 31, 94).

b. Methoden, bei welchen das Schwefelantimon zuerst mit einem Alkali-haltenden Körper geglüht wird.

aa. Mit schwefelsaurem Alkali und Kohle. Die Kohle verwandelt das schwefelsaure Alkali in Schwefelmetall; durch nachheriges Kochen mit Wasser und Schwefel wird das Dreifach-Schwefelantimon in Fünf-fach- verwandelt.

α. Man schmelzt 6 Th. graues Schwefelantimon mit 16 Th. einfach-schwefel-saurem Kali und 3 Kohle, kocht die Masse mit 1 Th. Schwefel und ihrer 6fachen Wassermenge, verdünnt, filtrirt, und fällt durch Schwefelsäure. BUCHOLZ, THOMSDORFF.

β. Man schmelzt unter Umrühren, bei gelinder Hitze, zusammen: 12 Th. Schwefelantimon, 24 Th. 2fach-schwefelsaures Kali und $4\frac{1}{2}$ Kohle, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und filtrirt, salzsauren Baryt nur noch schwach trübt, kocht die Masse mit Wasser und 3 Schwefel einige Minuten, bis die schwarze Farbe der Flüssigkeit gerade hellgelb geworden ist (bei längerem Kochen würde Schwefelantimon gefällt werden), filtrirt und fällt durch Säure. Man erhält 15 Th. Spießglanzschwefel. GRIGER (*Repert.* 9, 251).

γ. Man bereitet das krystallisirte Fünffach-Schwefelantimonnatrium von SCHLIPPE nach einer der (II, 787) angegebenen Weisen, und fällt seine wässrige Lösung durch Schwefelsäure. SCHLIPPE (*Schw.* 33, 323). Man muss die Kry-stalle in kaltem Wasser lösen, damit der beigemengte Kermes ungelöst bleibe, und filtriren; helles Wasser löst auch den Kermes und gibt bei der Fällung durch Säure ein dunkleres Präparat. JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). Man wasche die Krystalle des Schlippe'schen Salzes einigemal mit kaltem Wasser, zerleihe sie fein, stelle sie mit der 14fachen Menge kalten Wassers unter öfterem Umrühren 24 Stunden hin, filtrire vom Kermes ab, und fälle; so erhält man einen immer gleich gefärbten Goldschwefel. ARTUS (*J. pr. Chem.* 27, 381).

δ. Man glüht 4 Th. Schwefelantimon mit 16 Schwerspath und 4 Kohle, kocht die Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel, filtrirt, und fällt durch Salzsäure. So erhält man zugleich salzsauren Baryt. LAMPADIUS, THOMSDORFF (*N. Tr.* 1, 1, 33). Es ist starke und anhaltende Glühhitze nöthig; dem Spießglanzschwefel kann, wenn nicht sorgfältig ausgewaschen wird, ein Theil des giftigen salzsauren Baryts beigemengt bleiben.

bb. Man schmelzt Schwefelantimon mit Schwefel und kohlen-saurem Alkali, löst in Wasser und fällt das Filtrat [777] durch Säuren. — Hier-bel erfolgt entweder dieselbe Zersetzung in antimonsaures Alkali und Fünffach-Schwefelantimon-Alkalimetall, wie nach MITSCHERLICH auf nassem Wege (II, 760); oder es zersetzen sich, wie bei der Kermesbildung, 3KO mit SbS^3 in 3KS und SbO^3 , die 3KS nehmen das übrige SbS^3 auf, welches durch den zugefügten Schwe-fel in SbS^5 übergeht.

Folgende Verhältnisse von grauem Schwefelantimon: Schwefel: kohlen-saurem Kali sind empfohlen. 30 : 6 : 24. BERZELIUS. — 30 : 15 : 90. WIGLER — 30 : 30 : 50. WESTRUMB. — 30 : 60 : 120. HIRSCHING.

Eigenschaften. Gelbrothes Pulver oder lose zusammenhängende Masse, von sehr schwachem Schwefelgeruch und süßlichem Schwefel-geschmack; schwach brechennerregend.

Sb	129	61,72
5S	80	38,28
SbS ⁵	209	100,00

Der nach (1) bereitete Spießglanzschwefel, mäßig getrocknet, hält weder Wasserstoff, noch Sauerstoff, sondern 1 At. Antimon auf 5 Schwefel, und liefert daher, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, Antimon, sublimirten Schwefel und Hydrothiongas, aber kein Wasser. H. ROSK, BRZELIUS. — Nach THENARD, GEIGER, BUCHNER dagegen, welche auch Analysen des Spießglanzschwefels geliefert haben, hält er gebildetes Wasser, oder dessen Bestandtheile, die sich beim Erhitzen als Wasser entwickeln.

Zersetzungen. Er verwandelt sich, bei abgehaltener Luft erhitzt, nach MITSCHERLICH schon beim Siedpunkte des Schwefels, unter Verlust von 2 At. Schwefel in graues Schwefelantimon. — 2. Er bläht sich auf dem Feuer auf und verbrennt mit Flamme (während der Kermes keine Flamme gibt). A. VOGEL. — 3. Im feuchten Zustande einige Tage, im trocknen einige Monate der Luft dargeboten, zersetzt er sich einem sehr kleinen Theile nach unter Bildung von Antimonoxyd, welches sich durch Kochen mit Weinstein ausziehen lässt. Hiervon ist vielleicht die emetische Wirkung des Spießglanzschwefels abzuleiten. OTTO (*Ann. Pharm.* 26, 88); JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). — 4. Wässriges Chlor und Salpetersäure färben ihn blasser, wohl durch Oxydation. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 391). — 5. Kalte concentrirte Salzsäure färbt ihn grau. GEIGER [wohl durch Umwandlung in graues Schwefelantimon und freien Schwefel]; erhitzte löst ihn zu saurem salzsauren Antimonoxyd unter Entwicklung von Hydrothiongas und Abscheidung von Schwefel. — 6. Reiner Spießglanzschwefel löst sich in ungefähr 50 Th. kaltem verdünnten Ammoniak größtentheils, in mäßig erwärmtem völlig. Hält er zu wenig Schwefel, so bleibt Kermes ungelöst, hält er zu viel, so bleibt Schwefel zurück. Bisweilen bleibt auch etwas antimonige Säure im Rückstande. Die gelbe ammoniakalische Lösung setzt bei Säurezusatz, ohne Hydrothionentwicklung, den Spießglanzschwefel wieder ab. GEIGER (*Mag. Pharm.* 29, 241). Bei der Auflösung in Ammoniak entsteht $3\text{NH}_4\text{S}, \text{SbS}^5$, und es bleibt Antimonsäure (zufällig mit wenig Schwefel gemengt) ungelöst. RAMMELSBERG. Die Lösung setzt beim Kochen Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel ab. CAPITAINE. — 7. In kalter Natronlauge löst sich der Goldschwefel schnell zu einer gelben Flüssigkeit. GEIGER. Beim Kochen desselben mit Natronlauge [778] erhält man unter Abscheidung von antimonsaurem Natron eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonnatrium. MITSCHERLICH. Er löst sich in mäßig starker Kalilauge unter Abscheidung von antimonsaurem Kali; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt 2fach-kohlensaures Kali braunes übersaures Fünffach-Schwefelantimonkalium (s. dieses); das Filtrat entwickelt mit Säuren noch etwas Hydrothion und lässt noch ein wenig Fünffach-Schwefelantimon fallen. RAMMELSBERG. Die Lösung in Kalilauge ist anfangs klar, gibt aber über Nacht einen krystallischen Niederschlag. JAHN [von antimonsaurem Kali]. — Kaltes kohlensaures Kali wirkt nicht merklich auf den Spießglanzschwefel; aber beim Kochen wirkt es unter Kohlensäureentwicklung wie Kalilauge, und gibt unter Abscheidung von antimonsaurem Kali eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonkalium. — Barytwasser wirkt wie Kalilauge, scheidet jedoch mehr antimonsaures Salz ab; die Lösung hält $3\text{BaS}, \text{SbS}^5$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 204). — 8. Unter wässrigem salpetersauren Silberoxyd färbt er sich braun und beim Kochen schwarz, indem er sich in ein Gemenge von Fünffach-Schwefelantimonsilber und Antimonsäure verwandelt. Eben so verhält er sich gegen Kupfervitriol. RAMMELSBERG. — 9. Er zersetzt

sich mit Kalomel (s. dieses). — 10. Er tritt an kochenden Schwefelkohlenstoff und an kochendes Terpenthinöl Schwefel ab. Nach MITSCHERLICH entzieht der Schwefelkohlenstoff 2 At. Schwefel und lässt Dreifach-Schwefelantimon; nach RAMMELSBERG entzieht er bei $\frac{1}{3}$ stündigem Kochen bloß 2 Proc. — 11. Er entwickelt in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche in Wein- gährung übergehen, Hydrothion. PAGENSTECHER.

Verbindungen. Mit basischeren Schwefelmetallen zu *Fünffach-Schwefelantimonmetallen*, oder *Sulfantimoniaten*. — Man erhält sie: 1. Durch Zusammenschmelzen von Fünffach-Schwefelantimon, oder von Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel mit einem Schwefelalkalimetall, oder mit Kohle und einem kohlen sauren oder schwefelsauren fixen Alkali. Bei stärkerem Glühen ist der Zusatz von Schwefel zu Dreifach-Schwefelantimon nicht nöthig, weil dasselbe dann in Fünffach-Schwefelantimon und metallisches Antimon zerfällt. — 2. Durch Auflösen von Fünffach-Schwefelantimon in wässrigen Hydrothionalkalien. Sind diese 2fach-sauer, so wird die Hälfte des Hydrothions entwickelt. — 3. Durch Auflösen des Fünffach-Schwefelantimons in einem wässrigen Alkali, auch in kohlen saurem bei Anwendung der Siedhitze. Hierbei entsteht zugleich antimonsaures Alkali, welches größtentheils als weißes Pulver niederfällt. — 4. Durch Zersetzung in Wasser gelöster drittel-antimonsaurer Alkalien mit Hydrothion. $3\text{K}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3 + 8\text{HS} = 3\text{KS}, \text{SbS}^5 + 8\text{H}_2\text{O}$. Wendet man einfach-antimonsaure Alkalien an, so fallen $\frac{2}{3}$ der Antimonsäure als Fünffach-Schwefelantimon nieder. — 5. Die Verbindungen mit den schweren Metallen erhält man, indem man zu der überschüssigen Lösung eines Fünffach-Schwefelantimonalkalimetalls allmählig ein gelöstes schweres Metallsalz fügt. Ist das schwere Metallsalz überschüssig, [779] so zersetzt sich die gefällte Verbindung des Fünffach-Schwefelantimonmetalls mit dem übrigen Metallsalze, besonders vollständig beim Kochen, und der auf diese Art bei Blei, Kupfer oder Silber entstandene Niederschlag hält 1 At. Antimon, 8 At. anderes Metall, 8 Schwefel und 5 Sauerstoff, und ist wohl als Gemeng von 8 At. Schwefelmetall und 1 Antimonsäure zu betrachten. z. B. bei Blei fällt zuerst $3\text{PbS}, \text{SbS}^5$ nieder; dieses zersetzt sich mit 5PbO in der Lösung zu $8\text{PbS} + \text{SbO}^5$. — In der Regel halten diese Verbindungen 3 At. basisches Schwefelmetall auf 1 At. Fünffach-Schwefelantimon. — Die der Alkalimetalles sind im gewässerten Zustande farblos oder gelblich, halten die Glühhitze bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung aus, und lösen sich in Wasser, nicht in Weingeist. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft langsam unter Bildung von kohlen saurem und unterschwefligsaurem Alkali und Fällung von Kermes; alle Säuren, selbst die Kohlensäure, fällen aus ihnen das Fünffach-Schwefelantimon unter Entwicklung von Hydrothion. Kohlen saures Ammoniak fällt sie nach LIXBURG nicht, und einfach-kohlen saures Kali oder Natron nicht nach H. ROSE, und hierdurch unterscheiden sie sich von den Auflösungen des Dreifach-Schwefelantimons in Schwefelalkalimetallen. — Die Verbindungen des Fünffach-Schwefelantimons mit schweren Schwefelmetallen sind gelb, rothgelb, braun oder schwarz, entwickeln, bei abgehaltener Luft geglüht, 2 At. Schwefel und lassen $3\text{MS}, \text{SbS}^3$, und sind größtentheils nicht in Wasser löslich. RAMMELSBERG.

E. Antimonoxyd-Dreifachschwefelantimon. — a. *Regulus Antimonii medicinalis*. — *Rubinus Antimonii*. — Man schmelzt 5 Th. graues Schwefelantimon mit 1 kohlen saurem Kali, und trennt die obere Lage (Dreifach-Schwefelantimonkalium) von der unteren. Diese ist schwarz, von glänzendem, muschligen Bruche und dunkelrothem Pulver. Sie

scheint eine Verbindung von sehr viel Schwefelantimon mit sehr wenig Antimonoxyd zu sein.

b. *Rothspießglanzerz*. — *Antimonblende*. — Nadeln, von einer schiefen, rhombischen Säule abzuleiten. $i : m = 101^\circ 19'$. Nach BRUNHARDI (*Br. Arch.* 21, 4) von der Krystallform des Grauspießglanzerzes, und aus diesem durch Zersetzung entstanden. vgl. BLUM (*Pseudomorphosen* 172). — Spec. Gew. 4,6; weicher, als Gyps; kirschroth, wenig, mit scharlachrother Farbe, durchscheinend; von Demantglanz. Schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr, zieht sich in die Kohle und verdampft mit starkem Nebel. Entwickelt mit erhitzter concentrirter Salzsäure Hydrothion. Liefert nach H. ROSE (*Pogg.* 3, 452), in einem Strom Wasserstoffgas geglüht, Hydrothion, Wasser und Antimon. — Dieselbe Verbindung, 17,94 Proc. Schwefel haltend, jedoch pomeranzengelb, sublimirt sich beim Hinwegleiten von Wasserdampf über glühendes Antimon. REGNAULT.

<i>Rothspießglanzerz.</i>			H. ROSK.		Oder:	
3Sb	387	76,33	75,66	bis 74,45	SbO ³	153 69,82
6S	96	18,93	20,49	„ 20,49	2SbS ³	354 30,18
30	24	4,74	4,27	„ 5,29		
SbO ³ , 2SbS ³			507	100,00	100,42 100,23	507 100,00

[c. *Antimonsinnober*. — SbS³ + SbO³. — Man kocht 60 Th. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron und 50 Th. festes Dreifach-Chlorantimon mit 500 Th. Wasser. Karminrothes, sammetartiges Pulver. In der Luft unveränderlich. Wird beim Erhitzen dunkler und schmilzt zur schwarzen Masse. STROHL (*J. pharm.* (3) 16, 11). Enthält nach PETTENKOFER bedeutende Mengen Chlorantimon beigemengt. L.]

[780] d. *Spießglanzsafran*. — *Metallsafran*. *Crocus Antimonii* s. *Metallorum*. α. *Kalifreier*. — 1. Man schmelzt 3 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Dreifach-Schwefelantimon zusammen, oder Antimonoxyd, antimonige oder Antimon-Säure mit einer angemessenen Menge von Schwefel. PROUST. — 2. Man vertheilt frischgefällten Kermes in saurem salzsauren Antimonoxyd und fügt Wasser hinzu, bis das Antimonoxyd niederzufallen anfängt; dieses wird vom Kermes aufgenommen. BERZELIUS, — Braun-gelb. Wird durch wässriges Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak in Kermes verwandelt.

β. *Kalihaltender*. — Zieht man die Masse, welche nach dem Glühen von 1 Th. grauem Schwefelantimon mit $\frac{1}{2}$ bis 1 kohlen-saurem Kali oder mit 1 Salpeter erhalten wird, mit heißem Wasser aus, so bleibt ein gelbbraunes Gemenge von Antimonoxyd-Schwefelantimon mit Antimonoxyd-Kali. Nach LIEBIG beträgt das Kali 12 bis 16 Proc. — Ein ähnlicher, mehr gelbgefärbter Crocus bleibt zurück beim Behandeln von grauem Schwefelantimon mit kochender oder von rothem mit kalter Kalilauge. — Der Crocus schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren gelblichen Glase. Verdünnte Salzsäure zieht das Antimonoxyd-Kali aus, und entzieht dem Antimonoxyd-Schwefelantimon nur einen Theil des Oxyds. BERZELIUS.

γ. *Spießglanglas*. — *Vitrum Antimonii*. — Man röstet Schwefelantimon auf dem eisernen Heerde eines Flammofens unter beständigem Umrühren mit der Krücke bei einer Hitze, bei der es weder schmilzt, noch mit Flamme verbrennt, sondern nur mäfsig raucht, steigert all-

mäßig die Hitze bis zum gelinden Rothglühen, bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt, und das Schwefelantimon in antimonige Säure verwandelt ist, schmelzt die so erhaltene Spießglanzäsche, mit ungefähr $\frac{1}{20}$ grauem Schwefelantimon gemengt, in einem bedeckten irdenen Tiegel rasch ein, bis es mit spiegelnder Oberfläche fließt, und gießt es dann auf eine Marmorplatte oder blankes Kupferblech aus. — 100 Th. Spießglanzäsche geben mit 3,35 Schwefelantimon ein rothgelbes durchsichtiges, mit 4,39 ein gelbrothes durchsichtiges, mit 5,25 ein hyacinthrothes durchsichtiges und mit 6,69 ein dunkelhyacinthrothes durchscheinendes Glas.

WERNER (*J. pr. Chem.* 12, 53). — Die antimonige Säure wird durch einen Theil des Schwefelantimons, unter Entwicklung von schwefliger Säure, zu Antimonoxyd reducirt, und vereinigt sich so mit dem übrigen Schwefelantimon. Man kann auch das Rösten unterbrechen, bevor alles Schwefelantimon zerstört ist, und bedarf dann bei der Schmelzung keines Zusatzes desselben; allein dann ist das richtige Verhältniss schwieriger zu treffen. — Man rühre mit einem Pfeifenstiel um, da Eisen in das Glas übergeht. — Nach PROUST lässt sich diese Verbindung darstellen durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Antimonoxyd mit 1 Schwefelantimon, oder durch Schmelzen von einer der 3 höheren Oxydationsstufen des Antimons mit [781] weniger Schwefel, als zur Bildung des Spießglanzsafras erforderlich ist.

Glänzend, bei auffallendem Lichte rothschwarz, bei durchfallendem dunkelhyacinthroth. — Enthält nach PROUST 88,9 Antimonoxyd auf 11,1 Schwefelantimon, nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 10, 528) 91,5 Antimonoxyd, 1,9 Schwefelantimon, 4,5 Kieselerde und 3,2 Eisenoxyd. — Tritt an Säuren Antimonoxyd ab; entwickelt mit erhitzter Salzsäure Hydrothiongas. — Lässt sich mit Kieselerde (der Tiegel) und mit Glas zu hyazinthfarbigen Gläsern zusammenschmelzen.

F. *Schwefligsaures Antimonoxyd.* — Man digerirt das Oxyd mit wässriger schwefliger Säure, oder leitet schwefligsaures Gas durch saures salzsaures Antimonoxyd. Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

G. *Schwefelsaures Antimonoxyd.* — Beim Erhitzen des Vitriolöls mit Antimon erhält man schweflige Säure, sublimirten Schwefel, und einen weissen, trocknen Rückstand, welcher wahrscheinlich Salz d ist.

a. *Halb.* — 1. Man behandelt den weissen Rückstand mit kaltem Wasser, welches Schwefelsäure mit wenig Antimonoxyd entzieht. — 2. Man löst 1 Th. weissen Rückstand in 2 Th. Wasser und soviel Vitriolöl, wie zur Lösung nöthig ist, und fällt durch Wasser. BRANDES. Weisses Pulver, 3 Proc. Wasser haltend. Verliert beim Kochen mit Wasser die meiste Schwefelsäure, so dass 99 Th. Oxyd blofs noch 1 Th. Schwefelsäure zurückhalten. BRANDES. [PELLIGOT hat bestätigt, dass dieses wirklich halbsaures Salz ist. (*N. Ann. Chim. Phys.* 20, 253). W.]

b. *Einfach.* — Man schüttelt das gepulverte krystallisirte Salz c mit Weingeist, sammelt das Pulver auf dem Filter und trocknet. BRANDES.

c. *Zweifach.* — Man behandelt Algarothpulver mit rauchender Schwefelsäure. Krystallisirt in kleinen glänzenden Krystallen. PELLIGOT. W.]

d. *Dreifach.* — 1. Der beim Erhitzen von Antimon mit Vitriolöl erhaltene weisse Rückstand? — 2. Schiefst aus der Lösung des weissen

Rückstandes in überschüssiger Schwefelsäure in kleinen Nadeln an. **BRANDES.** — Der weiße Rückstand entwickelt beim Glühen schwefel-saures und Sauerstoffgas, **GAY-LUSSAC**, nebst wasserfreier Schwefel-säure, **BUSSY**; hierbei sublimiren sich oft Nadeln von Antimonoxyd, **BUCHOLZ**. Er liefert, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, ein Gemenge von Antimon, Schwefelantimon und Antimonoxyd. **ARFVEDSON** (*Pogg.* 1, 24). Das Salz zerfällt mit Wasser in Salz a oder fast reines Antimonoxyd, je nach der Temperatur.

[*e. Vierfach.* — Beim Behandeln von Algarothpulver mit Vitriolöl (SO_3, HO) entweicht salzsaures Gas und man erhält vierfach-schwefel-saures Antimonoxyd in Nadeln, welche nur auf die Weise getrocknet werden können, dass man sie lange Zeit auf einen Ziegelstein im Vacuum über Vitriolöl stehen lässt. **PELIGOT. W.**]

f. *Uebersaures.* — Die Lösung von d in concentrirter Schwefelsäure.

	At.	a. Geglüht.		BRANDES.	PELIGOT.
SbO^3	2	306	88,44	90,72	88,6
SO^3	1	40	11,56	9,28	11,4
	1	346	100,00	100,00	100,0
	At.	b.		BRANDES.	
SbO^3	1	153	79,3	78,10	
SO^3	1	40	20,7	21,25	
	1	193	100,0	99,35	
	At.	c.		PELIGOT.	
SbO^3	1	153	65,6	(1) 63,0	(2) 64,3
SO^3	2	80	34,4	37,1	35,0
	1	233	100,0	100,1	99,3
	At.	d.		BRANDES.	
SbO^3	1	153	56,04	56,4	
SO^3	3	120	43,96	43,2	
	1	273	100,00	99,6	
	At.	e.		PELIGOT.	
SbO^3	1	153	48,8	(1) 50,2	(2) 44,3
SO^3	4	160	51,2	51,9	53,1
	1	313	100,0	102,1	97,4 W.

Vitriolöl löst ein wenig antimonige Säure. **BERZELIUS.**

[782]

Antimon und Selen.

A. *Selen-Antimon.* — Beide Materien vereinigen sich beim Erhitzen leicht und unter, oft bis zum Erglühen gehender, Wärmeentwicklung zu einer bleigrauen, in der Glühhitze schmelzbaren Masse, von krystallischem Bruche, welche sich, an der Luft erhitzt, unter Entweichen von etwas Selen, mit einer glasigen Schlacke bedeckt. Dieselbe Verbindung schlägt Hydroselen-Gas aus dem Brechweinstein nieder. **BERZELIUS.**

B. *Antimonoxyd-Selenantimon*. — Beide Materialien schmelzen leicht zu einer bräunlichgelben, durchscheinenden, glasigen, dem Spießglanzglase ähnlichen Masse zusammen. **BERZELIUS.**

Antimon und Iod.

A. *Dreifach-Iod-Antimon*. — Beide Stoffe vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Wärmeentwicklung und Bildung von Ioddämpfen, und bei größeren Mengen unter Explosion. Als einige Unzen des Gemenges in eine Retorte gebracht wurden, erfolgte noch vor Anbringung von Wärme die Zerschmetterung der Retorte unter heftigem Knall und Herausschleudern der Verbindung bis an die Decke des Laboratoriums. **BRANDES** (*N. Br. Arch.* J. 21, 319). — Die ersten Mengen Antimonpulver, die man zum Iod bringt, machen es flüssig; man fügt dann allmählig Antimon bis zur Sättigung hinzu. **SERULLAS** (*J. Pharm.* 14, 19). Oder man erhitzt in einer Retorte 129 Th. (1 At.) Antimon mit nicht ganz 378 Th. (3 At.) Iod, und destillirt die Verbindung vom überschüssigen Antimon ab. **BRANDES** (*N. Br. Arch.* 14, 135; 17, 283). — Krystallisch, braunroth, von zinnoberrothem Pulver, **SERULLAS**; halb metallglänzend, färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen schwarzroth, wird bei stärkerem Erhitzen weich und schmilzt dann zu einer dunkelgranatrothen Flüssigkeit, entwickelt hierauf erst violettrothe Dämpfe, dann, bei stärkerem Erhitzen, mehr scharlachrothe, und sublimirt sich als ein scharlachrother Ueberzug, oder destillirt als Flüssigkeit über. **BRANDES**. Die Destillation erfolgt bei mäßiger Hitze, **SERULLAS**, nahe über dem Schmelzpunkt, **BERTHEMOT**.

			BRANDES.
Sb	129	25,44	25,5
3J	378	74,56	
SbJ ³	507	100,00	

Salpetersäure färbt sich mit Iodantimon gelb, wirkt beim Erhitzen heftig ein und macht Iod frei. — Vitriolöl scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit Iod ab. — Salzsäure löst das Iodantimon zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch Wasser weiß gefällt wird. — Kaltes wässriges Ammoniak bildet Hydriodalkali unter Abscheidung eines erst gelben, dann gelbweißen Pulvers. **BRANDES**. — Wasser zersetzt das Iodantimon in gelbes, pulveriges Antimonoxyd-Iodantimon, [783] und in eine rothgelbe Flüssigkeit, welche als eine Lösung des Iodantimons in wässrigem Hydriod oder als wässriges saures Hydriod-Antimonoxyd betrachtet werden kann. Hierbei gehen $\frac{2}{3}$ des Iods in das Wasser über. **SERULLAS**. 80procentiger Weingest wirkt dem Wasser ähnlich; das durch ihn ausgeschiedene gelbe Pulver beträgt $\frac{1}{4}$ des Iodantimons; die rothgelbe Flüssigkeit liefert bei der Destillation freies Iod und eine rothgelbe Flüssigkeit vom Geruch des Meerrettigs, und lässt einen braunrothen Körper, 33,4 Proc. Antimon haltend. **BRANDES**.

B. *Gewässertes Antimonoxyd-Iodantimon* oder *basisches Hydriod-Antimonoxyd*. — Das sich bei der Zersetzung des Iodantimons durch Wasser ausscheidende blassgelbe Pulver. — Entwickelt, selbst bei einer Hitze getrocknet, bei der es sich zu zersetzen beginnt, bei stärkerem Erhitzen noch Wasser, gibt ein Sublimat von Iodantimon und lässt Antimonoxyd. Verliert bei wiederholtem Auswaschen mit

kleinen Mengen Wasser alles Iod. SERULLAS. — Durch kochendes Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr Lackmus-röthend wird, zersetzt es sich bei fortgesetztem Behandeln damit theilweise, und das Wasser setzt beim Erkalten glimmerartige Blättchen ab. Zink und Eisen (Zinn schwierig) reduciren daraus beim Kochen mit Wasser Antimon als schwarzes Pulver. Alkalien und Bittererde, auch im kohlen-sauren Zustande, bilden unter Abscheidung von Antimonoxyd gelöstes Iodmetall.

BERTHEMOT. — BRANDES u. W. BÖTTGER sehen die Verbindung als SbJ^2 an, sofern sie nach ihrer Analyse 61,77 Antimon auf 34,76 Iod halte, und beim Erhitzen in einer engen Glasröhre unter Sublimation von Dreifach-Iodantimon metallisches Antimon lasse, nur mit einer Spur Oxyd [ich erhielt als Rückstand ein gelbes Glas, aus Antimonoxyd mit wenig Iodantimon bestehend]. Doch geben sie zugleich an, dass diese Verbindung bei der Digestion mit Kali ein völlig weißes Pulver lässt, und dass sie sich in erwärmter Weinsäure völlig löst.

C. *Wässriges Hydriod-Iodantimon oder saures Hydriod-Antimonoxyd.* — Die bei der Zersetzung des Iodantimons durch Wasser gebildete rothgelbe Flüssigkeit. Zersetzt man 1 Th. Iodantimon durch 6 Th. Wasser, so hält sie 6,17 Proc. Antimon auf 90,83 Iod; bei stärkerer Verdünnung setzt sie noch ein rothgelbes Pulver ab. Sie liefert bei der Destillation freies Iod und ein rothgelbes, später ein schwarzes Destillat, während rothbraunes Dreifach-Iodantimon zurückbleibt. BRANDES u. W. BÖTTGER (*N. Br. Arch.* 17, 283).

D. *Iod-Schwefelantimon.* — Man erhitzt ein trocknes, zusammengepresenes (rothbraun erscheinendes) Gemenge von Iod und gleichviel Schwefelantimon mäßig in einer im Sandbade befindlichen Retorte, wobei sich die neue Verbindung in rothen Dämpfen erhebt und sublimirt. Auch kann man sublimiren: 24 Th. Antimon mit 9 Schwefel und 68 Iod; oder 2 Th. Antimon mit 9 Iodschwefel, wobei sich jedoch krystallisirter Schwefel beimgt. — Glänzende, durchsichtige, blutrothe Blätter und Nadeln, in der Wärme schmelzend, bei geringerer Hitze, als das Iodantimon, [784] und ohne Zersetzung, in rothen Dämpfen verflüchtigbar. Von unangenehmem Geruch und widrigem, stechenden Geschmack.

HENRY u. GAROT.

Sb	129	23,24	23,2
3S	48	8,65	8,8
3J	378	68,11	66,4
SbS ³ J ³ ?	555	100,00	98,4

Zerfällt, an der Luft stark erhitzt, in Iod, Schwefel, schweflige Säure, Antimon und verdampfendes Antimonoxyd. — Löst sich, unter Abscheidung des Iods und zum Theil auch des Schwefels, in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und in Salpetersalzsäure auf. — Wird durch Chlor in Chloriod, Chlorschwefel und Chlorantimon verwandelt. — Hydrothion- und schwefligsaures Gas wirken nicht ein. — Zerfällt im Wasser in sich lösendes Hydriod, während ein pomeranzengelbes Gemenge von Schwefel, Antimonoxyd und wenig Iodantimon ungelöst bleibt. Auf dieselbe Art zieht wässriges Ammoniak Hydriodsäure aus. Eben so Weingeist und Aether, nur dass sie auch etwas Schwefel lösen. Auch fixe Alkalien wirken zersetzend. O. HENRY u. GAROT (*J. Pharm.* 10, 511; auch *Schw.* 43, 53).

E. *Iodantimon-Schwefelantimon.* — Aus der stark verdünnten Lösung des Iodantimons in Salzsäure fällt Hydrothion ein Gemisch von

Iodantimon und Schwefelantimon, aus welchem sich beim Erhitzen das Iodantimon sublimirt. JOHNSTON (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43).

Antimon und Brom.

A. *Dreifach-Bromantimon*. — Das Antimon verbrennt in Berührung mit Brom, indem es sich in glühenden geschmolzenen Kugeln auf dem Brom hin und her bewegt. BALARD, SERULLAS. Man stellt das Bromantimon wie das Bromarsen dar (II, 696), hält jedoch bei der Destillation den Retortenhals warm, dass es sich nicht verstopft. — Farblose, in Nadeln krystallisirte Masse, bei 94° schmelzend, bei 270° kochend. — Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird durch Wasser augenblicklich in wässrige Hydrobromsäure, welche bei großer Verdünnung gar kein Antimonoxyd mehr enthält, und in basisches Hydrobrom-Antimonoxyd zerlegt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 322; *Ausz. Pogg.* 14, 112). Das Bromantimon wird durch kalte Salpetersäure nicht zersetzt, durch siedende dagegen in Bromdampf und niederfallendes weißes Pulver (salpetersaures Antimonoxyd); auch das Vitriolöl entwickelt nur in der Hitze Bromdampf. LÖWIG (*Repert.* 29, 266).

Berechnung nach SERULLAS.

Sb	129	35,42
3 Br	235,2	64,58
SbBr ³	364,2	100,00

[785] B. *Gewässertes Antimonoxyd-Bromantimon* oder *basisches Hydrobrom-Antimonoxyd*. — Durch Zersetzung des Bromantimons mit Wasser. Bei einer Hitze getrocknet, bei welcher es anfängt sich zu zersetzen, behält es noch Wasser zurück, welches sich bei weiterem Erhitzen neben Bromantimon entwickelt, während Antimonoxyd bleibt. Verliert, wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser behandelt, alles Brom. SERULLAS.

Antimon und Chlor.

A. *Dreifach-Chlorantimon*. — *Spießglanzbutter*, *Butyrum Antimonii*, *Causticum antimoniale*. — 1. Man leitet Chlorgas über erhitztes Schwefelantimon und trennt den zugleich erzeugten Chlorschwefel vom Chlorantimon durch Verdampfen des erstern bei mäßiger Wärme. H. ROSE. Die Affinität des Chlorschwefels zum Dreifach-Chlorantimon hindert dasselbe, sich durch Aufnahme von mehr Chlor in Fünffach-Chlorantimon zu verwandeln. MITSCHERLICH. — 2. Man destillirt 3 Th. (1 At.) Antimon mit 8 Th. (beinahe 3 At.) Quecksilbersublimat. BASIL, VALENTINUS $\text{Sb} + 3\text{HgCl} = \text{SbCl}_3 + 3\text{Hg}$. Bei nicht sehr mäßiger Hitze geht auch das Quecksilber in die Vorlage über. — 3. Man destillirt 2 Th. (1 At.) Schwefelantimon mit 5 (besser mit 4,6 Th. = 3 At.) Quecksilbersublimat. $\text{SbS}_3 + 3\text{HgCl} = \text{SbCl}_3 + 3\text{HgS}$. (*Schema* 45). Am Ende des Processes sublimirt sich der *Cinnabaris Antimonii*. — 4. Man destillirt 1 Th. Antimon mit 3 Chlorsilber. MALOUIN. — 5. Man befreit saures salzsaures Antimonoxyd durch mäßiges Erhitzen in einer Retorte von Wasser und überschüssiger Salzsäure, bis der Rückstand butterartig ist, und destillirt dann bei stärkerem Feuer, bei gewechselter Vorlage, das Chlorantimon über. — GLAUBER wendete

hierzu die Auflösung der Spießglanzblumen in Salzsäure an. — ROBINQUET (*Ann. Chim. Phys.* 4, 165; auch *Schw.* 19; 189) löst hierzu 1 Th. Antimon in 4 Salzsäure und 1 (nach und nach hinzuzufügender) Salpetersäure bei gelinder Wärme auf. (Entweicht beim Abdampfen der Lösung zu viel Chlor, so waltet die Salpetersäure vor, und man muss noch Antimon und Salzsäure zufügen; immer ist es gut, wenn sich auf dem Boden der Retorte noch metallisches Antimon befindet.) — GÖBEL (*Br. Arch.* 2, 216) behandelt 1 Th. Schwefelantimon mit 3 Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht und $\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, und destillirt gebrochen die vom Schwefel getrennte Auflösung. — BRANDES (*N. Tr.* 3, 1, 261 und *Repert.* 11, 259) behandelt 1 Th. Schwefelantimon zuerst mit 5 concentrirter Salzsäure und 1 Salpetersäure; dann, nach dem Abglefsen der so erhaltenen Lösung, noch mit $\frac{1}{2}$ Salzsäure und $\frac{1}{9}$ Salpetersäure, und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten, wo nach der wässrigen Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Th. Antimonbutter übergehen. — GRIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 126) erhitzen gelinde 1 Th. Schwefelantimon mit 3 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 0,72 Th. Salpetersäure von 1,171 spec. Gew., bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist, und decanthiren. Ein Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden, er erzeugt beim Abdampfen Antimonsäure. — LIEBIG löst 1 Th. Schwefelantimon in 3 Th. heisser käuflicher rauchender Salzsäure, verdampft die decanthirte Lösung, bis ein Tropfen derselben auf kaltem Metall erstarrt, bringt sie in die Retorte, und wechselt die Vorlage, sobald das Uebergehende beim Erkalten erstarrt. — [786] 6. Man destillirt schwefelsaures Antimonoxyd, oder Materialien, welche dasselbe zu erzeugen vermögen, mit Kochsalz. $\text{SbO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 3\text{NaCl} = \text{SbCl}_3 + 3(\text{NaO}, \text{SO}_3)$. — BERZELIUS dampft Schwefelsäure mit Antimon oder Antimonoxyd zur Trockne ab und destillirt den Rückstand mit der doppelten Kochsalzmenge. — Man destillirt 1 Th. geröstetes Schwefelantimon mit 3 verkalstertem Kochsalz und $\frac{1}{2}$ rauchendem Vitriolöl (*Crell chem. J.* 6, 76). — GLAUBER und BECHER destilliren 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Kochsalz und 4 gebranntem Eisenvitriol. ROLFINK nimmt gleiche Theile. — Bei allen Destillationen der Spießglanzbutters muss der Retortenhals weit sein; verstopft er sich durch die erstarrende Verbindung, so ist diese durch eine daran zu haltende Kohle zu schmelzen.

Durchscheinende, farblose, feste, krystallische Masse, bei 72°, CAPITAINE, zu einem farblosen oder gelblichen Oel schmelzend; siedet bei 197,8°, H. DAVY, bei 230°, CAPITAINE; erzeugt an der Luft schwache weisse Nebel; wirkt sehr ätzend.

	J. DAVY.		GÖBEL.	H. ROSE.	
Sb	129	54,85	60,42	54,98	53,27
3 Cl	106,2	45,15	39,58	45,02	46,73
SbCl ₃	235,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Zerfällt bei der Destillation mit gleichviel Schwefel (während etwas Spießglanzbutters unzersetzt verdampft) in eine übergelende Flüssigkeit [Fünffach-Chlorantimon oder Chlorschwefel?] und in zurückbleibendes graues Schwefelantimon. A. VOGEL (*Schw.* 21, 70). — Entwickelt mit erhitzter Salpetersäure Chlorgas, während ein weisses Pulver (Antimonsäure) niederfällt. — Wird nicht durch kaltes Vitriolöl zersetzt; aber durch siedendes in salzsaures Gas und schwefelsaures Antimonoxyd, welches als eine weisse Masse bleibt. A. VOGEL. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium Schwefelkohlenstoffdampf. Vielfach-Schwefelantimon und Mellonkalium. LIEBIG. — Zieht aus der Luft allmählig Feuchtigkeit an, und zerfließt zu einer trüben Flüssigkeit. 100 Th. Dreifach-Chlorantimon ziehen in 70 Tagen aus ganz feuchter Luft 110 Th. Wasser an, dann nichts mehr; hierbei zerfließt es zuerst und gibt dann einen weissen Niederschlag. BRANDES (*Schw.* 51, 437). — Nur wenn es Salzsäure beigemischt enthält, zerfließt es ohne Trübung. H. ROSE

(Pogg. 55, 551). Stückchen Dreifach-Chlorantimons, auf Quecksilber gelegt, drehen sich einige Zeit herum, bis das Quecksilber mit einer Haut von saurem salzsauren Antimonoxyd bedeckt ist. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 123). — Mit größern Mengen von Wasser versetzt, zerfällt es ohne bedeutende Wärmeentwicklung in niederfallendes Antimonoxyd-Chlorantimon und in sich auflösendes saures salzsaures Antimonoxyd.

Das Dreifach-Chlorantimon ist mit Chlorschwefel verbindbar. Es absorbiert kein salzsaures Gas.

B. *Antimonoxyd-Dreifach-Chlorantimon.* — *Algarothpulver, Pulvis Algaroth s. angelicus, Mercurius vitae.* — Fällt beim Hinzufügen von Wasser zu Spießglanzbutter oder zu saurem salzsauren Antimonoxyd nieder. Kann auch erhalten werden, wenn [787] man 1 Th. Spießglanglas mit $3\frac{1}{2}$ Kochsalz, $2\frac{1}{2}$ Vitriölöl und 2 Wasser gegen 12 Stunden lang fast bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit mit so viel Wasser verdünnt, als sie ohne Fällung ertragen kann, filtrirt und dann durch mehr Wasser fällt. SCHKLE, BUCHOLZ. Statt Kochsalz mit Vitriölöl dient auch concentrirte Salzsäure. LIEBIG kocht käufliche concentrirte Salzsäure mit feingepulvertem Schwefelantimon bis zur Sättigung, fügt so viel Wasser hinzu, dass ein geringer Theil des Algarothpulvers niederfällt, wodurch das in der Flüssigkeit vorhandene Hydrothion als Schwefelantimon mit niedergerissen wird, filtrirt und fällt durch mehr Wasser. Der Niederschlag wird mit sehr wenig kaltem Wasser ausgesüßt. Der gleich nach seiner Bildung schön weiß voluminöse Niederschlag, so gleich auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, liefert ein Pulver; lässt man ihn aber unter der Flüssigkeit 2 bis 3 Tage stehen, so geht er zu einer grauweißen, aus kleinen Säulen bestehenden Masse zusammen. Man trocknet die Krystalle zwischen Fließpapier; beim Waschen mit Wasser werden sie durch Zersetzung ihrer Oberfläche matt. JOHNSTON (*N. Edinb. phil. J.* 18, 40; auch *J. pr. Chem.* 6, 55); MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 59, 220; auch *J. pr. Chem.* 6, 253).

Weißes Pulver, oder feine grauweiße, stark glänzende Nadeln, BUCHOLZ (*Taschenb.* 1806, 18), welche nach JOHNSTON u. MILLER schiefe rectanguläre Säulen sind, an den stumpfen Enden abgestumpft.

JOHNSTON. DUFLOS. BUCHOLZ. PHILLIPS.						
6Sb	774	77,38	76,82	10,37	10,05	77,98
3Cl	106,2	10,62	11,25			7,80
15O	120	12,00				
SbCl ₃ , 5SbO ₃	1000,2	100,00				
MALAGUTI. GROUVELLE.						
Oder:						
SbCl ₃	235,2	76,48	74,51	82		
5SbO ₃	765	23,52	25,70	18		
	1000,2	100,00	100,21	100		

[PELIGOT hält den aus Spießglanzbutter mit kaltem Wasser erhaltenen Niederschlag für SbClO₂ und die glänzenden Krystalle, welche sich nach dem Kochen von Dreifach-Chlorantimon oder saurem salzsauren Antimonoxyd mit Wasser beim Erkalten ausscheiden, für ClSbO₂ + SbO₃.

Berechnung.		PELIGOT.	
		(1)	(2)
2Sb	258,00	77,3	76,8
Cl	35,41	10,6	11,4
3O	24,00	12,1	
2 SbClO ₃	317,41	100,0	W.]

JOHNSTON erhielt wahrscheinlich etwas zu viel Chlor, weil er gar nicht auswusch (er betrachtet das Algarothpulver als $2\text{SbCl}_3 + 9\text{SbO}_3$); BUCHOLZ und GROUVILLE (Schw. 33, 431), und besonders PHILLIPS (Phil. Mag. Ann. 8, 406; auch Br. Arch. 39, 40) fanden zu wenig Chlor, wohl weil sie zu sehr auswuschen; GROUVILLE's Analyse gibt $\text{SbCl}_3, 7\text{SbO}_3$. — Das Algarothpulver verliert bei 100° nichts am Gewicht, und beim Glühen mit trockenem kohlensauren Natron blofs 0,38 Proc. Wasser. JOHNSTON.

Das Algarothpulver schmilzt beim stärkeren Erhitzen, und zerfällt in überdestillirende Spießglaubutter und zurückbleibendes Antimonoxyd. BERGMAN. Die Krystalle verknistern hierbei. JOHNSTON. Bei stärkerem Glühen in einer Glasröhre verdampft auch das Oxyd, so dass nichts bleibt. H. ROSK. — Beim Glühen mit Schwefel wird es unter Entwicklung von schwefeliger Säure [und Fünffach-Chlorantimon oder Chlorschwefel?] in 110,5 Proc. graues Schwefelantimon verwandelt. GROUVILLE. Es verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in salpetersaures Antimonoxyd. BUCHOLZ. Es verliert bei fortgesetztem Auswaschen mit heifsem Wasser alles Chlor in Gestalt von [788] Salzsäure und lässt reines Oxyd. N. E. HENRY (J. Pharm. 12, 79), DUFLOS (Schw. 67, 265), MALAGUTI. Auch wässrige kohlensaure Alkalien entziehen alles Chlor.

Fällt das Algarothpulver aus einer Flüssigkeit nieder, welche Hydrothion enthält, z. B. aus concentrirter Salzsäure, welche man mit grauem Schwefelantimon erhitzt, und nach dem Abgiefsen mit Wasser verdünnt, so erscheint es als ein voluminöser gelblicher Niederschlag, der unter der Flüssigkeit nach einigen Tagen zu rothen Krystallen zusammengeht. Diese sind Algarothpulver, mit einer veränderlichen, höchstens 2 Proc. betragenden Menge von Schwefelantimon gemischt. MALAGUTI.

C. *Wässriges salzsaures Dreifach-Chlorantimon* oder *saures salzsaures Antimonoxyd*. — *Liquor Stibii muriatici* der Pharmac. Bor. — 1. Man zersetzt Dreifach-Chlorantimon durch wenig Wasser, und gieft die Flüssigkeit vom erzeugten Algarothpulver ab. Dies war der *Spiritus Vitrioli philosophicus*. — 2. Man löst Spießglaubutter in wässriger Salzsäure, was ohne alle Fällung erfolgt. — 3. Man löst Schwefelantimon in kochender concentrirter Salzsäure. — 4. Man löst Antimonoxyd, Spießglanglas oder Spießglangsafran in concentrirter Salzsäure und decanthirt oder destillirt. — 5. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Dreifach-Chlorantimons unter (5) angegeben ist, ohne die erhaltene Lösung zu destilliren, oder man destillirt sie, ohne die Vorlage zu wechseln, so dass sich die zuerst übergehende wässrige Salzsäure mit der später erscheinenden Spießglaubutter mischt. — 6. Man destillirt Spießglangglas, Spießglangsafran oder Schwefelantimon mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure fast bis zum Glühen der Retorte. Z. B.: 1 Th. Spießglangglas, 4 Kochsalz, 3 Vitriolöl, 2 Wasser. GÖTTLING. 1 Th. Spießglangsafran, 3 Kochsalz, 2 Vitriolöl, 1 Wasser. Pharmac. Boruss. edit. 3; 2 Th. graues Schwefelantimon, 3 Kochsalz, 2 Vitriolöl, 2 Wasser; das übergehende Hydrothion fällt aus dem Destillat wieder etwas Schwefelantimon. — 7. Man destillirt 8 Th. Antimon mit 14 Kochsalz, 5 Braunstein, 12 Vitriolöl und 12 Wasser bis zur Trockne. BRANDES.

Gelbliche Flüssigkeit, von 1,35 bis 1,50 spec. Gew., welche, wenn sie concentrirt ist, raucht, und bei stärkerer Verdünnung noch viel Algarothpulver fallen lässt.

D. *Wässrige saure salzsaure antimonige Säure*. — Das Hydrat der antimonigen Säure löst sich ein wenig in concentrirter Salzsäure. Die blassgelbe Flüssigkeit wird durch Wasser in kurzer Zeit weiß

gefällt; bei grossem Ueberschuss von Wasser erfolgt jedoch keine Fällung.

E. Fünffach-Chlorantimon. — Antimonpulver verbrennt im Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur mit röthlichweissem Lichte und Funkenprühen zu Fünffach-Chlorantimon. — Es entsteht hierbei nie Dreifach-Chlorantimon. H. ROSE. — Dreifach-Chlorantimon absorbirt das Chlorgas, bis es in Fünffach-Chlorantimon verwandelt ist. LIEBIG. — Man leitet getrocknetes Chlorgas über gepulvertes, gelinde erwärmtes Antimon. App. 45, statt d eine tubulirte Retorte, welche Antimon hält, mit Vorlage [789] versehen. — LIEBIG leitet durch Vitriolöl getrocknetes Chlorgas über Dreifach-Chlorantimon. — Farblose oder sehr blassgelbe, dünne Flüssigkeit, specifisch schwerer, als Wasser, sehr leicht verdampfbar, an der Luft stark rauchend, von scharf saurem Geruche.

	H. ROSE.		
Sb	129	42,16	40,56
5 Cl	177	57,84	59,44
SbCl ₅	306	100,00	100,00

Das Fünffach-Chlorantimon verwandelt sich beim Erhitzen, unter Verflüchtigung von Chlor nebst etwas unzersetztem Fünffach-Chlorantimon, in Dreifach-Chlorantimon. Die mit Chlor überladene Flüssigkeit fängt bei 24° zu sieden an, lässt bei 140° den ersten Tropfen Fünffach-Chlorantimon übergehen, und lässt bei 200° einen Rückstand von Dreifach-Chlorantimon; das übergegangene Fünffach-Chlorantimon lässt sich durch nochmalige Destillation weiter zersetzen. MITSCHERLICH. — Das Fünffach-Chlorantimon tritt an einige organische Verbindungen, wie ölbildendes Gas, Chlor ab, wodurch es zu Dreifach-Chlorantimon wird. — Es verwandelt sich an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit in eine weisse Krystallmasse von gewässertem Fünffach-Chlorantimon oder krystallisirter salzsaure Antimonsäure; mit mehr Wasser zerfällt es unter bedeutender Wärmeentwicklung in niederfallendes Antimonsäurehydrat und in wässrige Salzsäure, die nur wenig Antimonsäure gelöst enthält. H. ROSE.

Gewässertes Fünffach-Chlorantimon oder krystallisirte salzsaure Antimonsäure. — Farblose, durchsichtige rhombische Säulen, mit 2, auf die stumpfen Seitenkanten gesetzten Flächen zugeschärft. Fig. 63, ohne p-Fläche. Zerfliessen an der Luft, ohne milchig zu werden, während bei noch mehr Wasser die Antimonsäure gefällt wird.

Wässrige saure salzsaure Antimonsäure. — Das Antimonsäurehydrat bildet mit erwärmter concentrirter Salzsäure eine gelbliche Auflösung, welche sich, mit wenig Wasser gemischt, nach einiger Zeit trübt, aber gar nicht, wenn sie sogleich mit viel Wasser gemischt wird.

F. Fünffach-Chlorantimon-Phosphorwasserstoff. — Das Fünffach-Chlorantimon verwandelt sich durch Absorption des Phosphorwasserstoffgases unter Bildung einiger Salzsäuredämpfe in einen rothen festen Körper, welcher mit wässrigem Ammoniak leicht entzündliches, mit Wasser und andern wässrigen Flüssigkeiten schwer entzündliches Gas entwickelt. H. ROSE (Pogg. 24, 165).

G. Zweifach-Chlorschwefel-Fünffach-Schwefelantimon. — In einem Strom von Chlorgas bleibt graues Schwefelantimon bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; erwärmt man es aber gelinde an

einer Stelle, so verwandelt es sich völlig zuerst in eine braune Flüssigkeit, dann durch Aufnahme von mehr Chlor in ein weißes Pulver. Damit sich dieses durch die [790] mit der Absorption des Chlors verknüpfte Wärmeentwicklung nicht zersetzt, kühlt man die Röhre durch Anfeuchten mit Weingeist oder Aether ab. So liefern 177 Th. Schwefelantimon 493,2 Th. Verbindung; eigentlich müssten 566,4 Th. erhalten werden; aber durch die Wärme verflüchtigt sich etwas Chlorschwefel und Chlorantimon, und es verwandelt sich ein Theil des Fünffach-Chlorantimons durch Entwicklung von Chlor in Dreifach-Chlorantimon. H. ROSE.

Weißes, nicht krystallisches Pulver. — Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Chlorschwefel und freies Chlor, und lässt Dreifach-Chlorantimon. Löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, ohne Abscheidung von Antimonsäure oder Antimonoxyd. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure, Antimonsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. — Absorbirt Ammoniakgas, $\frac{2}{3}$ des angewandten Schwefelantimons betragend. H. ROSE (*Pogg.* 42, 532).

	H. ROSE.		
Sb	129	22,77	25,67
3S	48	8,48	7,63
11Cl	389,4	68,75	66,70
SbCl ⁵ , 3SbCl ³	566,4	100,00	100,00

Die Abweichung der Analyse von der Berechnung erklärt sich aus dem bei der Darstellung der Verbindung Angeführten.

H. *Dreifach-Schwefelantimon-Dreifach-Chlorantimon.* — Leitet man durch saures salzsaures Antimonoxyd Hydrothiongase, so erfolgt ein lebhaft gelbrother Niederschlag, welcher, noch so gut ausgewaschen, Chlorantimon enthält. Die Verbindung schwärzt sich schon beim mehrstündigen Trocknen im Wasserbade, Chlorantimon entwickelnd; beim stärkeren Erhitzen in der Retorte entwickelt sie, wohl wegen hygroskopischen Wassers, flüssiges saures salzsaures Antimonoxyd und etwas Hydrothion, und lässt 90,08 Proc. Dreifach-Schwefelantimon. GM. Auch bei einem Ueberschuss von Hydrothion hält der Niederschlag Dreifach-Chlorantimon, welches sich beim Erhitzen daraus entwickelt.

JOHNSTON (*N. Edinb. Phil. J.* 18, 43). — Nach H. ROSE fällt das Schwefelantimon frei von Chlorantimon nieder, wenn man dem sauren salzsauren Antimonoxyd vor dem Durchleiten des Hydrothiongases Weinsäure zufügt. — Der so erhaltene Niederschlag ist mehr braunroth, und hält nach meinen Versuchen nach gutem Auswaschen nur noch eine Spur von Chlorantimon. DUFLOS (*Schw.* 67, 271) fand darin noch bedeutende Mengen, je nach dem Verfahren $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ des Niederschlags betragend, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser nur zum Theil entziehbar, durch Vertheilen in Wasser, durch welches Hydrothiongas geleitet wird, nicht, aber durch Digestion mit Zwelfach-Hydrothion-Kali völlig zersetzbar, so dass reiner Kermes entsteht, von welchem sich ein Theil löst.

Dreifach-Schwefelantimon löst sich reichlich in kochendem sauren salzsauren Antimonoxyd und gibt beim Erkalten gelbe und rothe Krystalle. LIEBIG.

Fl. SbS²Cl³. — Man leitet trocknes Hydrothiongase zu Fünffachchlorantimon. Unter Entwicklung von Wärme und Entweichen von Salzsäure bildet sich eine weiße krystallische Masse, die leicht schmilzt und bei stärkerem Erhitzen in Schwefel und Dreifachchlorantimon zerfällt. An trockner Luft unveränderlich; zieht leicht Feuchtigkeit an und wird zur, gelben Schwefel suspendirt haltenden, Flüssigkeit. Gibt mit Wasser Algarothpulver und Schwefel; mit wässriger Weinsäure

Schwefelantimon, dem etwas Antimonoxyd beigemengt ist. CLOEZ (*N. Ann. Chim. Phys.* 300, 374). L.]

Antimon und Fluor.

A. *Dreifach-Fluor-Antimon*. — Durch Destillation von Fluor-quecksilber mit gepulvertem Antimon. — Bei gewöhnlicher [791] Temperatur fest, schneeweiß, leichter verdampfbar, als Vitriölöl, weniger leicht als Wasser. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435). Schiefst beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in farblosen Krystallen an. Vom Geschmacke des Brechweinsteins. Sehr leicht und ohne alle Zersetzung in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 34).

B. u. C. *Vierfach- und Fünffach-Fluorantimon*. — Sind leicht in Wasser löslich, und verbinden sich mit anderen Fluormetallen zu, nicht weiter untersuchten, Doppelverbindungen. BERZELIUS.

Antimon und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Antimonoxyd*. — Antimon wird von concentrirter Salpetersäure schon in der Kälte, von verdünnter erst in der Hitze oxydirt; zugleich wird Wasser zersetzt und salpetersaures Ammoniak gebildet; die überschüssige Säure hält nur wenig Oxyd gelöst, und setzt kleine Krystalle ab; das übrige Oxyd ist mit Salpetersäure zu einem weissen Krystallpulver zusammengetreten, welches sich auch beim Behandeln des Oxyds mit Salpetersäure bildet. — Dasselbe Salz erhält man beim Erhitzen des Antimonoxys mit Salpetersäure. [Oder nach PELIGOT beim Auflösen von Oxyd in kalter rauchender Salzsäure und Zusatz von Wasser zur Lösung, wobei es in perlgänzenden Krystallen erhalten wird. W.] — Es enthält nach BUCHOLZ $84\frac{2}{3}$ Oxyd auf $15\frac{1}{3}$ Säure. Es wird bei gelindem Erhitzen zu Antimonsäure, beim Glühen zu antimoniger. Es tritt an Wasser, selbst an kaltes, bei längerem Auswaschen, alle Säure ab, so dass reines Oxyd bleibt. BUCHOLZ (*Taschenb.* 1806, 59), BERZELIUS.

Salpetersäure löst weder antimonige Säure, BERZELIUS, noch Antimonsäure, H. ROSE.

B. *Antimonoxyd-Ammoniak*. — Man übergießt Antimonoxyd-Chlorantimon mit wässrigem Ammoniak. — Weisses oder grauweißes, körniges Pulver, ein wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Antimonigsaures Ammoniak*. — Die wässrige Lösung desselben verliert an der Luft Ammoniak und setzt ein weißes Pulver ab, welches *saures antimonigsaures Ammoniak* ist. BERZELIUS.

D. *Antimonsaures Ammoniak*. — [a. Halb. (*Metaantimonsaures*. FREMY). Wird nach FREMY erhalten, wenn man Metaantimonsäurehydrat mehrere Wochen mit starker Ammoniaklösung in Berührung lässt. Die Säure löst sich langsam und bildet ein schwer zu isolirendes Salz, welches 2 At. Ammoniak auf 1 At. Säure hält, dem halb-antimonsauren Kali entsprechend.

b. *Einfach*. (*Monoantimonsaures*. FREMY.) — 1. Antimonsäurehydrat löst sich in erwärmtem wässrigem Ammoniak; die Auflösung lässt beim Abdampfen *saures antimonsaures Ammoniak* als ein weißes, Lackmus röthendes Pulver fallen, welches beim starken Erhitzen das übrige

Ammoniak nebst Wasser entwickelt und Antimonsäure lässt. BERZELIUS. — [2. α . Mit 6 At. Wasser. (FREMY's Mono-metaantimonsaures Ammoniak). — Fällt krystallisch nieder, wenn man einige Tropfen Weingeist zu der Lösung des halbsauren Salzes setzt. Sehr unbeständig. — Dies Salz ist ein gutes Reagens auf Natron.

	Berechnung α .	FREMY.
NH ³	17	6,83
SbO ⁵	169	67,87
7 HO	63	25,30
NH ¹⁰ O, SbO ⁵ + 6Aq	249	100,00

β . Mit 4 At. Wasser (FREMY's gewöhnlich-antimonsaures). — Das krystallische Salz α geht von selbst und bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, selbst in geschlossenen Gefäßen, in diese Verbindung über. Diese Umwandlung ist daran zu erkennen, dass die Krystalle etwas feucht und mehlig werden; sie sind alsdann nicht mehr in Wasser löslich. 2. Das Salz α verliert beim Kochen mit Wasser das krystallische Aussehen und verwandelt sich in ein weißes unlösliches Pulver ohne Verlust von Ammoniak. — 3. Aus einer Lösung von Antimonsäure oder Metaantimonsäure in warmer Ammoniaklösung scheidet es sich beim Erkalten aus. Auch wenn man einen zu großen Ueberschuss von Ammoniak bei der Bereitung von α gebraucht, scheidet eine große Menge des unlöslichen Salzes gebildet zu werden. FREMY.

	β . nach dem Trocknen im Vacuum.	FREMY.
NH ³	17	7,3
SbO ⁵	169	73,2
5 HO	45	19,5
NH ¹⁰ O, SbO ⁵ + 4Aq	231	100,0 W. 1

E. Fünffach-Schwefelantimonammonium oder Fünffach-Schwefelantimon-Hydrothionammoniak. — Ammonium-Sulfantimoniat. — 1. Man digerirt überschüssiges Fünffach-Schwefelantimon mit wässrigem Hydrothionammoniak, und erhitzt [792] bis zum anfangenden Kochen. — Auch kann man es mit Ammoniak erwärmen, doch scheidet sich dann ein weißes Pulver ab [antimonsaures Ammoniak?], und die Lösung ist weniger rein. — Die gelbe Lösung lässt sich ohne Zersetzung abdampfen. Säuren fällen aus ihr Spießglanzschwefel; auch Weingeist, doch hält der hierdurch gefällte noch Ammoniak. Ein Theil der Lösung, durch Salzsäure zersetzt, liefert auf 209 Th. (1 At.) gefälltes Fünffach-Schwefelantimon 199 Th. (etwas mehr als 3 At.) Salmiak; also hält die Lösung 3NH¹⁵S, SbS⁵. RAMMELSBERG (Pogg. 52, 214).

Hierher gehört wahrscheinlich auch folgende Verbindung, welche KOHL jedoch als eine Verbindung von Hydrothionammoniak mit Dreifach-Schwefelantimon betrachtet. Man digerirt frisch gefälltes, noch feuchtes Dreifach-Schwefelantimon in einer verschlossenen Flasche mit überschüssigem concentrirten Einfach-Hydrothion-Ammoniak, filtrirt nach dem Erkalten, und wäscht das Filtrat mit dem dreifachen Volum absoluten Weingeistes. Dieser fällt die Verbindung völlig, das überschüssige Hydrothion-Ammoniak in der Lösung zurückhaltend, als einen weißen, bald krystallischen, bald käsigen Niederschlag. Um ihn ganz krystallisch zu erhalten, erhitzt man ihn mit der darüber stehenden Flüssigkeit bis zur Auflösung, wozu oft noch der Zusatz von etwas Wasser nöthig ist, und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Das Hydrothion-Ammoniak muss in großem Ueberschuss vorhanden sein, sonst entzieht der Weingeist einen Theil desselben der Verbindung, die dann gelbroth wird. Die Krystalle lassen sich nur

unter der Mutterlauge in einem ganz damit verschlossenen Gefäße unzersetzt aufbewahren. — Blassgelbe Rhomboeder von stechendem, hepatischen und ekelhaft metallischen Geschmacks. Hält 42,05 Hydrothion-Ammoniak auf 56,95 Schwefelantimon. [Dieses würde sein: $4\text{NH}_4\text{S}, \text{SbS}_3$, was nicht ganz wahrscheinlich ist.] — Das Salz entwickelt bei der Destillation Hydrothion-Ammoniak und Schwefel und lässt graues Schwefelantimon. An der Luft bräunt es sich unter Entwicklung von Hydrothion-Ammoniak um so schneller, je wärmer und feuchter die Luft. Es löst sich in luftfreiem kaltem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, während warmes sogleich zersetzend wirkt, daher sich die Lösung nicht ohne Zersetzung abdampfen lässt. Kohlensäure und andere Säure fallen aus der Lösung Kermes: auch Weingeist und Aether, welche das Hydrothionammoniak entziehen. Zweifach-kohlensaure Alkalien fällen den Kermes erst nach einiger Zeit, einfach-saure noch später. KOHL. (*N.Br. Arch.* 17, 267).

F. Dreifach-Chlorantimon-Ammoniak. — Das Dreifach-Chlorantimon absorbiert Ammoniakgas. GROUVELLE. Das feste absorbiert es langsam; schmelzt man es aber im Ammoniakgas bei gelinder Wärme und lässt es darin erkalten, so absorbiert es dasselbe reichlich. Die Verbindung verliert beim Erhitzen alles Ammoniak, so dass reines Dreifach-Chlorantimon bleibt. Sie zerfließt auch bei langem Aussetzen an die Luft nicht leicht. H. ROSE.

	H. ROSE.		
NH_3	17	6,74	7,57
SbCl_3	235,2	93,26	92,43
$\text{NH}_3, \text{SbCl}_3$	252,2	100,00	100,00

G. Fünffach-Chlorantimon-Ammoniak. — Das Fünffach-Chlorantimon absorbiert das trockne Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung, und verwandelt sich in einen braunen Körper, welcher bei gelindem Erhitzen weiß wird, und [793] sich bei stärkerem, wenn die Luft abgehalten ist, ohne Zersetzung sublimieren lässt. Das Sublimat ist ebenfalls weiß. H. ROSE (*Pogg.* 24, 165). Die Verbindung ist in dem Verhältnisse zusammengesetzt, dass bei ihrer Zersetzung durch Wasser einfach-salzsaures und antimonsaures Ammoniak entstehen muss. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 322). $6\text{NH}_3, \text{SbCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 5(\text{NH}_4\text{HCl}) + \text{NH}_4\text{SbO}_5$.

	PERSOZ.		
6NH_3	102	25	26,05
SbCl_3	306	75	73,95
$6\text{NH}_3, \text{SbCl}_3$	408	100	100,00

G. Dreifach-Chlorantimon-Salmiak oder Dreifach-Chlorantimon-Ammonium. — Die Lösung von 235,2 Th. (1 At.) Spießglanzbutter und 106,8 Th. (2 At.) Salmiak liefert doppelte 6seitige Pyramiden. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 128). — Antimonoxyd löst sich in kalter Salmiaklösung. BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 97).

	Krystallisirt.		Oder:		JACQUELAIN.	
$2\text{NH}_4\text{Cl}$	106,8	31,23	2NH_4	36	10,53	
SbCl_3	235,2	68,77	Sb	129	37,72	37,5
			5Cl	177	51,75	50,8
$2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SbCl}_3$	342	100,00		342	100,00	

[Nach POGGIALE (*Compt. rend.* 20, 1180; auch *Ann. Pharm.* 56, 253) tritt beim Mischen von Dreifach-Chlorantimon und Salmiaklösung nur eine leichte Trübung ein und die Mischung gibt bei gelindem Verdunsten rectanguläre Säulen von $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SbCl}_3 + 3\text{Aq.}$ — Bei fernern Ein-

dampfen setzen sich aus der Lösung Würfel oder Pyramidenwürfel ab, von der Formel $2\text{NH}^4\text{Cl} + \text{SbCl}^3 + 2\text{Aq.}$ Beide Verbindungen sind farblos und durchsichtig, werden aber an der Luft gelb und undurchsichtig; auch durch viel Wasser werden sie zersetzt. **W.]**

Antimon und Kalium.

A. Antimon-Kalium. — 1. 4 Maafse Antimonpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafs Kalium unter Feuerentwicklung. GAY-LUSSAC u. THENARD. — 2. Erhitzt man Antimon oder geröstetes Schwefelantimon mit gleichviel Weinstein ungefähr 2 Stunden lang in einem verschlossenen Tiegel bis zum starken Rothglühen, so erzeugt sich dieselbe Verbindung, welche ungefähr 5 Proc. Kalium enthält. VAUQUELIN. — 3. Man glüht 12 Th. Antimon mit 10 kohlen saurem Kali und 2 Kohle. Bei mehr Kohle erzeugt sich eine schwarze, pyrophorische Masse. SERULLAS. — 4. Man glüht Brechweinstein, den man an der Luft geröstet hat, bis er ins Glimmen gekommen ist, und dann gepulvert hat, für sich, oder ungerösteten Brechweinstein mit $\frac{1}{10}$ Salpeter. Die Legirung fällt sehr reich an Kalium aus; der ungeröstete Brechweinstein gibt, für sich geglüht, eine schwarze, pyrophorische Masse. SERULLAS. — [5. Man erhitzt 5 Th. rohen Weinstein und 4 Th. Antimon im bedeckten Tiegel anfangs langsam bis zur Verkohlung des Weinstains, darauf 1 Stunde lang zum Weifsglühen und lässt im luftdicht verschlossenen Ofen erkalten. LÖWIG u. SCHWEIZER (*Ann. Pharm.* 75, 315). **L.]** Unter Steinöl, in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. — Grauweiß, weich, spröde, von feinkörnigem Gefüge; ziemlich leicht schmelzbar. Die Verbindung (4) lässt sich wegen größeren Gehalts an Kalium platt schlagen und gibt beim Hämmern viele Funken. — Oxydirt sich schnell an der Luft, und zwar das Pulver unter solcher Wärmeentwicklung, dass sich Papier entzündet. [Nach (5) erhält man einen krystallischen Regulus, der sich an der Luft nur langsam oxydirt. **L.]** Entwickelt unter Wasser schnell Wasserstoffgas. Dieses ist mit Arsenwasserstoffgas gemengt, wenn das Antimon Arsen enthält. Die kaliumreichere Verbindung dreht sich auf, mit Wasser [794] bedecktem Quecksilber rasch herum (1, 347 unten). GAY-LUSSAC u. THENARD, VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 7, 32), SERULLAS (*J. Phys.* 91, 123).

B. Antimonoxyd-Kali. — [*Antimonigsaures Kali.* BERZELIUS. **L.]** Antimonoxyd-Chlorantimon, mit wässrigem Kali digerirt, geht zu einem grauweißen, körnigen Pulver zusammen, das wenig in Wasser löslich ist; auch enthält die überstehende Flüssigkeit etwas Antimonoxyd. Das Pulver löst sich ein wenig in dem kochenden Kali und schießt beim Erkalten wieder an, BERZELIUS [in glänzenden, wasserhellen, kleinen Krystallen]. — Reines Antimonoxyd liefert mit Kalilauge dieselbe Verbindung. Nach wiederholtem Auswaschen, wobei sie Kali verliert, hält sie noch 6,35 Proc. Kali und 93,65 Antimonoxyd; sie tritt dann an kochendes Wasser kein Kali mehr ab, sondern löst sich als Ganzes in 425 Th. heifsem Wasser. BRANDES (*Schw.* 62, 199). — Das Antimonoxydkali löst sich weniger in concentrirter als in verdünnter Aetzlauge. Die Lösung verwandelt sich an der Luft bald in wässriges kohlen saures Kali, während antimonigsaures Kali anschleift. Aus kohlen saurem Kali treibt das Antimonoxyd beim Glühen Kohlensäure aus, und bildet, wenn es vorwaltet, eine leicht schmelzbare Verbindung; bei Ueberschuss von koh-

lensaurem Kali ist sie strengflüssiger, und zerfällt in Antimon und in antimonigsaures Kali. LIEBIG. Das frisch gefällte Oxyd löst sich in größern Mengen von wässrigem Aetzkali und in noch größern von kohlensaurem Kali; wird es aber mit weniger Kali behandelt, als zur Lösung nöthig ist, so nimmt es wenig davon auf; nach anhaltendem Waschen mit Wasser hält es bloß noch 1 Proc. zurück. Schmelzt man Antimonoxyd mit kohlensaurem Kali, und kocht mit Wasser aus, so hält das ungelöst bleibende Antimonoxyd etwas mehr Kali zurück, doch in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse. H. ROSE u. VARRENTRAPPE (Pogg. 47, 326).

C. *Antimonigsaures Kali*. — a. *Einfach*. — Man schmelzt antimonige Säure mit überschüssigem Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, zieht das überschüssige Kali mit kaltem Wasser aus, und behandelt dann mit kochendem. Letztere Lösung trocknet beim Abdampfen, ohne etwas Krystallisches zu geben, zu einer gelblichen Salzmasse von alkalischem und metallischem Geschmack ein, welche völlig in Wasser löslich ist (sehr wenig in Kali-haltendem), und aus deren Auflösung andere Säuren, selbst Kohlensäure, in kleinerer Menge einwirkend, b nieder schlagen.

b. *Zweifach*. — Weißes Pulver, welchem stärkere Säuren alles Kali entziehen. BERZELIUS.

	At.	a	BERZELIUS.	At.	b	Nach BERZELIUS.
KO	1	47,2	22,67	1	47,2	12,78
SbO ⁵	1	161,0	77,33	2	322	87,22
	1	208,2	100,00	1	369,2	100,00

Wird durch Kochen mit Wasser in sich auflösendes antimonsaures — und größtentheils ungelöst bleibendes Antimonoxyd-Kali zersetzt. Ist demnach als ein Gemenge beider Salze anzusehen. BERZELIUS (Lehrbuch 3, 189). L. Auch FREMY (N. Ann. Chim. Phys. 12, 498) läugnet die Existenz dieser beiden Salze und betrachtet den durch Schmelzen der sogenannten antimonigen Säure mit Kali erhaltenen Körper als antimonsaures Kali, gemengt mit mehr oder weniger Antimonoxyd-Kali. W.]

D. *Antimonsaures Kali*. — a. *Halb*. — FREMY's neutrales meta-antimonsaures. — $2\text{KO}, \text{SbO}^5$. — Beim Schmelzen von 1 Th. Antimonsäure und 3 Th. Kali im Silbertiegel erhält man eine in kalihaltigem Wasser vollkommen lösliche Masse; die Lösung setzt beim Verdunsten das Salz in rundlichen Krystallen ab. Diese sind sehr zerfließlich und schwer zu reinigen, da sie durch Wasser zersetzt werden. FREMY fand das Verhältniß von Säure und Base darin = 1 : 1,729 und 1 : 1,63 während die Formel das Verhältniß 1 : 1,78 verlangt. Man kann dieses Salz daher als ein halbsaures betrachten. Wird es einige Zeit mit Wasser gekocht und die Lösung eingedampft, so setzt sich bald gummiartiges b, γ ab und die Flüssigkeit enthält freies Kali. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich in freies Kali und wenig lösliches körniges b, δ . FREMY (N. Ann. Chim. Phys. 12, 502; 23, 408.)

b. *Einfach*. — α . — Man setzt das siebenfach gewässerte Salz einer Temperatur von 200° aus.

β . *Dreifach-gewässert*. — Man erhitzt das fünffach gewässerte Salz einige Stunden auf 160° . In kaltem Wasser vollkommen unlöslich. Bei lange fortgesetztem Kochen nimmt es 2 At. Wasser auf und verwandelt sich in gummiartiges fünffach-gewässertes Salz. W.]

γ. Fünffach-gewässert. — 1. 1 Th. Antimon oder Schwefelantimon wird mit 3 Salpeter verpufft und mit [795] kaltem Wasser ausgewaschen; hierauf zieht kochendes Wasser das Salz aus. — 2. [Man setzt eine Antimonoxydlösung zu Kalilauge, so lange der anfangs gebildete Niederschlag sich beim Umrühren wieder auflöst, fügt frische Kalilauge hinzu und so viel mangansaures Kali, dass die Flüssigkeit gefärbt bleibt. Den Ueberschuss des mangansauren Kali entfernt man durch in Kali gelöstes Antimonoxyd (nicht durch organische Stoffe). REYNOSO (*Compt. rend.* 32, 646). L.] Die farblose, schwach metallisch, nicht alkalisch schmeckende, und kaum merklich alkalisch reagierende Auflösung bedeckt sich, bis zur Honigdicke abgedampft, mit einer aus kleinen Krystallkörnern bestehenden Haut, und gesteht dann beim Erkalten zu einer weissen Salzmasse; beim fortgesetzten Abdampfen trocknet sie zu einer honiggelben, durchsichtigen, rissigen Masse aus, die beim völligen Verjagen des Wassers weiss und undurchsichtig wird. Das trockne Salz löst sich langsam in kaltem, leicht in heissem Wasser. Aus dieser Lösung fällen Kohlensäure und stärkere, nicht im Ueberschuss einwirkende, Säuren das Salz c. BERZELIUS. Hydrothiongas, durch die wässrige Lösung geleitet, fällt $\frac{2}{3}$ der Antimonsäure als Fünffach-Schwefelantimon, während $3\text{KS}, \text{SbS}^5$ gelöst bleibt. RAMMELSBURG.

	Wasserfrei.		BERZELIUS.	Krystallischkörnig.		RAMMELSB.
KO	47,2	21,83	20,8	KO	47,2	18,07
SbO ⁵	169	78,17	79,2	SbO ⁵	169	64,70
				5HO	45	17,23
KO, SbO ⁵	216,2	100,00	100,0	+ 5Aq	261,2	100,00
						100,61

[Nach FREMY enthält die erwähnte wässrige Lösung ein Gemenge verschiedener Salze, aber namentlich das gummiartige und das unlösliche. Das fünffach gewässerte Salz ist in Wasser löslich, gibt mit verschiedenen Salzlösungen Niederschläge, z. B. mit Salmiaklösung; seine Lösung löst das unlösliche Salz mit Leichtigkeit auf und die Lösung wird dann durch alle lösliche Salze gefällt mit Einschluss der Kalisalze.

δ. Siebenfach-gewässert. (FREMY's saures metaantimonsaures.) — Man erhitzt 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter im Thontiegel zum Rothglühen, wobei sich wasserfreies antimonsaures Kali bildet; die Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen, um salpetersaures und salpetrigsaures Kali aufzunehmen, und darauf zwei oder drei Stunden mit Wasser gekocht, um sich in das gummiartige Salz zu verwandeln; das verdunstende Wasser wird durch neues ersetzt. Hierbei löst sich die Masse fast vollständig auf und nur eine geringe Menge zweifach antimonsaures Kali wird ausgeschieden. Die Flüssigkeit wird nun durch Zusatz von weingeistiger Kalilösung stark alkalisch gemacht und eingedampft, bis herausgenommene Tropfen beim Erkalten krystallisiren. Wird nun mit Eindampfen aufgehört, so scheidet sich das Salz in reichlicher Menge aus. Die alkalische Flüssigkeit wird abgossen und das Salz auf Platten von unglasirtem Porcellan getrocknet. Das Salz enthält immer überschüssiges Kali und mufs daher vor dem Gebrauch zwei oder dreimal mit Wasser gewaschen werden. Da es sich bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt, — indem es zuerst in das gummiartige Salz übergeht und dann unlösliches zweifach-saures Salz absetzt — so mufs es im trocknen Zustande aufbewahrt und erst vor dem Gebrauche aufgelöst werden. Es ist dadurch ausgezeichnet, dass

es mit Natronsalzen sogleich einen krystallischen Niederschlag gibt und auf verdünnte Ammoniaksalze nicht einwirkt, und ist mithin als Reagens auf Natron vorzüglich geeignet.

	δ.		FREMY.	
			(1)	(2)
KO	47,2	16,91	16,6	78,0
SbO ⁵	169,0	60,53	61,0	
7HO	63,0	22,56	21,6	
KO, SbO ⁵ + 7Aq	279,2	100,00	99,2	100,0 W.]

c. *Zweifach.* — *Antimonium diaphoreticum ablutum*, *Cerussa Antimonii*, *Calx Antimonii alba*. — 1. Man trägt ein Gemenge von Antimon oder Schwefelantimon und überschüssigem Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel, glüht die Masse nach dem Verpuffen noch einige Zeit, und kocht sie mit Wasser aus, welches salpetersaures, salpetrigsaures und einfach-antimonsaures Kali (außerdem bei Anwendung von Schwefelantimon schwefelsaures und bei Gehalt an Arsen arsensaures Kali) auszieht, und das Salz c zurücklässt. Diesem ist Blei-, Eisen- und Kupfer-Oxyd beigemengt, wenn sich diese Metalle im angewandten Antimon vorfinden; außerdem hält es um so mehr Antimonoxyd-Kali (durch Essigsäure ausziehbar) und antimonigsaures Kali, je weniger Salpeter man anwandte und je kürzer man glühte. O. FIGUIER. — 2. Man verpufft ein Gemenge von 1 Th. nach LIEBIG gereinigtem (II, 731) Antimon und 3 Salpeter, erhält den Tiegel 1½ Stunden im Glühen, vertheilt die erkaltete zerriebene Masse in 4 Th. Wasser, decanthirt dieses, kocht den Rückstand 3mal mit 4 Th. Wasser aus, wäscht das Ungelöste, welches unreines Salz b ist, noch mit kochendem Wasser aus, und fällt aus den Lösungen in kochendem Wasser, welche das Salz a halten, durch kohlen-saures Gas das Salz b, in weißem, völlig reinen Zustande. O. FIGUIER (*J. Pharm.* 25, 92; auch *Ann. Pharm.* 30, 235). Statt der Kohlensäure dient auch Essigsäure, in so kleiner Menge zugefügt, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt, BUCHNER; bei dem geringsten Ueberschuss derselben fällt die Antimonsäure fast frei von Kali nieder. FIGUIER. — Indem die *Pharm. Bor.* das mit Salpeter geglühte Antimon mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure kocht, ist ihr Präparat blofs Antimonsäurehydrat. — Wenn man Antimonsäure auch mit sehr überschüssiger [796] Kalilauge einkocht und glüht, so bleibt beim Auflösen in kochendem Wasser etwas zweifach-antimonsaures Kali ungelöst. BUCHNER (*Repert.* 66, 168). Antimonsäure, mit Kalilauge gekocht, nimmt zwar Kali auf, löst sich aber auch bei grossem Ueberschuss von Kali und Wasser nicht völlig. H. ROSE (*Anal. Chem.*). Weisses Pulver.

Geglüht.		BERZELIUS.		Ungeglüht.		GUIBOURT.	
KO	47,2	12,26	10,2	KO	47,2	10,75	10,97
2SbO ⁵	338	87,74	89,8	2SbO ⁵	338	76,96	76,73
				6HO	54	12,29	12,30
KO, 2SbO ⁵	385,2	100,00	100,0	+ 6Aq	439,2	100,00	100,00

E. *Dreifach-Schwefelantimonkalium.* — *Sptesglangzleber*, *Hepar Antimonii*. — Einfach-Schwefelkalium lässt sich mit Dreifach-Schwefelantimon nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Man erhält diese Verbindungen durch Glühen von Anderthalb-Schwefelantimon mit schwefelsaurem Kali und Kohle; oder mit kohlen-saurem Kali und Kohle, z. B. die Schlacke von der Bereitung des Antimons mit schwarzem Fluss (II, 730, 2); oder blofs mit kohlen-saurem Kali, wobei zugleich Antimonoxyd-Kali, oder, bei vorherrschendem Schwefelantimon, Antimonoxyd-Schwefelantimon entsteht. vgl. (II, 748).

a. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon mit 485 Th. (ungefähr 9 At.) Einfach-Schwefelkalium zusammengeschmolzen, liefern eine Leber, die nach dem Ausgießen beim Erkalten zerspringt, von graugelbem Pulver. KOHL.

b. Wirkt überschüssiges kohlen-saures Kali auf Schwefelantimon, so entsteht (neben Antimonoxyd-Kali) eine Verbindung von 1 At. Dreifach-Schwefelantimon mit 2 At. Einfach-Schwefelkalium. BERZELIUS. $7(\text{KO}, \text{CO}^2) + 5\text{SbS}^3 = 3(2\text{KS}, \text{SbS}^3) + \text{KO}, 2\text{SbO}^3 + 7\text{CO}^2$.

c. Beim Schmelzen von 3 Th. kohlen-saurem Kali mit 8 Schwefelantimon entsteht eine Verbindung von 1 At. Dreifach-Schwefelantimon mit 1 At. Einfach-Schwefelkalium, als eine leberbraune, leicht schmelzbare Masse. BERZELIUS. $7(\text{KO}, \text{CO}^2) + 8\text{SbS}^3 = 6(\text{KS}, \text{SbS}^3) + \text{KO}, 2\text{SbO}^3 + 7\text{CO}^2$.

d. 1 Th. kohlen-saures Kali liefert mit 16 Schwefelantimon eine stahlgraue, spröde Masse, von muschligem, metallglänzenden, nicht krystallischen Bruche und dunkelbraunem Pulver. BERZELIUS. Hier entsteht neben dem *Regulus Antimonii medicinalis* (II, 763) eine Verbindung des Schwefelkaliums mit sehr überschüssigem Schwefelantimon.

Alle Spießglangzlebern sind braun, schmelzen leicht, und erstarren, auf eine flache Unterlage ausgegossen, beim Erkalten unter starkem Zusammenziehen, Knistern und Zerfahren. vgl. MARX (*Schw.* 59, 251). — Bei abgehaltener Luft stärker geglüht, gehen sie zum Theil, unter Ausscheidung metallischen Antimons, in Verbindungen von Einfach-Schwefelkalium mit Fünffach-Schwefelantimon über, so dass ihre Lösung in Wasser bei Säurezusatz zuerst Kermes, hierauf den helleren Spießglangschwefel absetzt. H. ROSE. — Ander [797] Luft geglüht, verbrennen sie unter Ausstofsen eines weissen Rauchs. Sie färben die Haut braun (durch Crocus), werden an der Luft schnell feucht und zerfallen in Wasser in sich auflösendes Schwefelkalium, durch dessen Vermittlung ein Theil des Schwefelantimons gelöst wird, und in ungelöst bleibendes Schwefelantimon, zum Theil mit Antimonoxyd-Schwefelantimon oder Antimonoxyd-Kali gemengt. Nur die an Schwefelkalium reiche Verbindung a löst sich nach KOHL fast vollständig.

Wässriges Dreifach-Schwefelantimonkalium oder Hydrothion-Antimonoxydkali. — 1. Durch Auflösen der Spießglangzleber in Wasser. — 2. Durch Auflösen von Schwefelantimon oder Antimonoxyd in wässrigem Hydrothionkali. Aus Zweifach-Hydrothionkali wird hierbei Hydrothiongas ausgetrieben; 1 At. Hydrothionkali löst nicht $\frac{1}{2}$ At. Schwefelantimon. BERZELIUS. Sättigt man wässriges Hydrothionkali in der Hitze mit Kermes, so bleiben nach dem Erkalten 177 Th. (1 At.) Schwefelantimon in Verbindung mit 485 (9 At.) Einfach-Schwefelkalium gelöst. KOHL. — 3. Durch Auflösen von Schwefelantimon in kochender Kalilauge. Hierbei entsteht zugleich Antimonoxydkali (II, 751). — Je concentrirter und heißer die alkalische Flüssigkeit, desto mehr Schwefelantimon löst sich, welches dann beim Verdünnen oder Erkalten zum Theil niederfällt, so dass eine gallertartige Masse entstehen kann. Ueberschuss von freiem Kali hindert die Abscheidung beim Erkalten. BERZELIUS. — Die Lösung setzt an der Luft Kermes ab, und wird zum Theil in eine Lösung von Fünffach-Schwefelantimonkalium verwandelt. BERZELIUS. [Der Absatz des Kermes ist von der Kohlensäure der Luft abzuleiten; die Bildung des Fünffach-Schwefelantimonkaliums daher, dass ein Theil Kalium durch den Sauerstoff der Luft zu Kali

wird, und der damit verbunden gewesene Schwefel an das Dreifach-Schwefelantimon tritt.] Die sehr blassgelbe Lösung der Spießglanzleber a in Wasser, oder des Kernes in wässrigem Schwefelkalium, bis zum Syrup abgedampft, liefert wasserhelle, sternförmig vereinigte rhombische Blättchen und platte Nadeln, die sich durch gelindes Erwärmen in einer Chlorcalcium haltenden Glocke trocknen lassen, von ekelhaft bitterlichem, alkalischen und hepatischem Geschmacke. Sie werden bei starkem Erhitzen unter Verlust von Wasser undurchsichtig, und verwandeln sich in braune Spießglanzleber, welche sich, bis auf eine geringe Trübung, wieder in Wasser löst. — Die Krystalle lösen sich in Salzsäure fast ohne alles Opalisiren. Sie geben mit Wasser eine farblose Lösung. Aus dieser fallen Säuren, auch Kohlensäure und zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, unter Freiwerden von Hydrothion, gelbrothes Schwefelantimon; einfach-kohlensaures Kali oder Natron dagegen gibt einen kermesfarbigen Niederschlag. Auch an der Luft setzt die Lösung amorphes Schwefelantimon ab. Kocht man sie mit mehr Kermes, so nimmt sie so viel davon auf, dass sie beim Erkalten zu einem braunen Magma erstarrt. Absoluter Weingeist löst die Krystalle nicht, und fällt aus ihrer wässrigen Lösung einen Theil des Salzes in ölarartigen Tropfen; wasserhaltiger Weingeist löst um so mehr, je mehr Wasser er enthält. Kohn. (*N. Br. Arch.* 17, 259). — Es bleibt auszumitteln, ob diese Krystalle nicht gewässertes Fünffach-Schwefelantimonkalium sind.

F. Fünffach-Schwefelantimonkalium. — Ebenfalls eine Art von *Spießglanzleber*. — 1. Man verfährt, wie bei der Bereitung des Dreifach-Schwefelantimonkaliums, setzt jedoch zu [798] dem Gemenge vor dem Schmelzen eine hinreichende Menge von Schwefel. — 2. Man schmelzt Dreifach-Schwefelantimon mit Kohle und zweifach-schwefelsaurem Kali. — 3. Man schmelzt es mit Dreifach- bis Fünffach-Schwefelkalium. — 4. Man setzt das Dreifach-Schwefelantimonkalium einer heftigern Glühhitze aus, wobei sich Antimon abscheidet. — Die Eigenschaften und chemischen Verhältnisse dieser Verbindung sind denen der vorigen ähnlich; doch scheidet sich bei ihrer Lösung in Wasser kein Fünffach-Schwefelantimon ab, sondern nur das etwa noch beigemengte Dreifach-Schwefelantimon.

Gewässertes Fünffach-Schwefelantimonkalium oder Hydrothion-Antimonsäurekali. — 1. Man kocht 11 Th. geschlämmtes graues Schwefelantimon mit 6 kohlensaurem Kali, 1 Schwefelblumen, 3 gebranntem, vorher gelöschten Kalk und 20 Th. Wasser 2 Stunden lang, oder stellt das Gemenge 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche unter öfterm Schütteln zusammen, filtrirt, wäscht aus, dampft das Filtrat ab und erkältet. **LIEBIG** (*Handwörterb.* 1, 434). — 2. Man schmelzt, wie bei der Bereitung des Spießglanzschwefels (II, 760, β), zweifach-schwefelsaures Kali mit grauem Schwefelantimon und Kohle, kocht die gepulverte Masse mit Wasser und Schwefel, und dampft das Filtrat bis zu dünner Syrupdicke ab. **GEIGER** (*Mag. Pharm.* 29, 236). — 3. Man schmelzt einfach-schwefelsaures Kali mit grauem Schwefelantimon, Kohle und Schwefel, löst in Wasser und filtrirt. Die Ausbeute ist hier geringer, als nach Weise (1). **RAMMELSBURG**. — 4. Man kocht Dreifach-Schwefelantimonkalium mit Wasser und Schwefel. — Die hinreichend abgedampfte Lösung liefert in der Ruhe farblose, körnige, zerfließliche Krystalle, oder gesteht nach zu starkem Abdampfen zu einer strahligen Masse. **GEIGER**. Die Krystalle sind gelblich; sie schmelzen beim Erhitzen und lassen unter Wasserverlust eine braune Masse. Sie zerfließen schnell an der Luft und bedecken sich mit Kermes. **RAMMELSBURG**.

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.	
3 KS	165,6	36,35	36,679
SbS ⁵	209	45,87	45,167
9 HO	81	17,78	18,154
3 KS, SbS ⁵ + 9 Aq	455,6	100,00	100,000

Löst man Spießglanzschwefel in mäfsig concentrirter Kalilauge und fällt nach der Verdünnung mit Wasser durch kohlensaures Ammoniak oder zweifach-kohlensaures Kali, so erhält man einen kermesfarbigen Niederschlag, welcher nach anhaltendem Auswaschen und Trocknen bei 100° enthält: Kalium 3,06. Antimon 55,40, Schwefel 39,45 (Verlust 2,09). RAMMELSBERG. Dieses ist ungefähr KS,6SbS⁵, doch gibt die Analyse etwas zu viel Schwefel.

G. *Verbindung von Fünffach-Schwefelantimonkalium mit antimonsaurem Kali.* — Spießglanzschwefel löst sich in mäfsig concentrirter Kalilauge, unter Abscheidung eines [799] schweren weissen Pulvers, welches zweifach-antimonsaures Kali ist; das Filtrat liefert beim Abdampfen farblose lange Nadeln, an der Luft nicht zerfließend, aber einen braunen Ueberzug erhaltend. Das Salz bildet sich auch beim Kochen von Dreifach-Schwefelantimon mit Schwefel, kohlensaurem Kali, Kalk und Wasser. — Das Salz verliert sein Krystallwasser erst über 100°, färbt sich gelb, und schmilzt zu einer rothbraunen, nach dem Erkalten pomeranzengelben Masse. Säuren scheiden daraus unter sehr schwacher Hydrothionentwicklung ein Gemenge von Spießglanzschwefel und Antimonsäure oder zweifach-antimonsaurem Kali ab. Kaltes Wasser löst es nur theilweise unter Rücklassung eines weissen Pulvers von einfach-antimonsaurem Kali; kochendes Wasser löst es vollständig; fällt man aus letzterer Lösung die Antimonsäure durch salzsauren Baryt, so gibt das Filtrat mit Säuren unter Entwicklung von Hydrothion einen Niederschlag von reinem Spießglanzschwefel. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSB.		Oder:	
4 K	156,8	23,03	22,60	3 KS	165,6	24,32
2 Sb	258	37,90	37,80	SbS ⁵	209	30,70
8 S	128	18,80	18,20	KO	47,2	6,93
6 O	48	7,05	.	SbO ⁵	169	24,83
10 HO	90	13,22	13,30	10 HO	90	13,22
3 KS, SbS ⁵ + KO, SbO ⁵ + 10 Aq	680,8	100,00			680,8	100,00

H. *Dreifach-Chlorantimonkalium.* — a. 2KCl, SbCl³. — Die wässrige Lösung von 2 At. Chlorkalium und 1 At. Dreifach-Chlorantimon liefert schiefe rhomboidische Säulen. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 128).

	JACQUELAIN.		Oder:	
2 K	78,4	20,39	2 KCl	149,2
Sb	129	33,56	SbCl ³	235,2
5 Cl	177	46,05		
2 KCl, SbCl ³	384,4	100,00		
		99,3		384,4
				100,00

[b. 3KCl, SbCl³. — Krystallisirt in Blättern. Zerfließlich; wird durch kochendes Wasser zersetzt. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, 1180). W.]

Antimon und Natrium.

A. *Antimon-Natrium.* — a. 4 Maafse Antimonpulver vereinigen sich mit 1 Maafs Natrium erst etwas über dem Schmelzpunkte des

Antimons unter Feuerentwicklung. — Sehr spröde, auf dem Bruche dem Glockengute ähnliche Mischung, die sich schnell an der Luft zersetzt, und die stark mit Wasser und wässrigen Säuren aufbraust. GAY-LUSSAC u. THENARD.

b. Glüht man Antimon mit gleichviel weinsaurem Natron in einem verschlossenen Tiegel einige Stunden lang heftig, so erhält man eine grauschwarze Masse, welche sich an der Luft entzündet, und welche das Wasser zersetzt. Auch gibt Antimon mit Seife, oder 8 Antimon, mit 4 kohlensaurem Natron und 1 Kohle geglüht, eine ähnliche Legirung. SERULLAS.

[800] B. *Antimonoxyd-Natron*. — 1 At. Antimonoxyd mit überschüssigem kohlensauren Natron geglüht, treibt 1 At. Kohlensäure aus; es entsteht also NaO, SbO_3 . MITSCHERLICH. Wasser entzieht der Verbindung den größern Theil des Natrons. MITSCHERLICH, H. ROSE. Die Lösung des Antimonoxys in Natronlauge setzt an der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron ab. MITSCHERLICH.

C. *Antimonigsaures Natron*. — In Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Antimonsaures Natron*. — [a. *Einfach-gewässert*. FREMY'S saures metaantimonsaures Natron. — Man erhitzt das Salz b auf 180° bis 200° . — b. *Siebenfach-gewässert*. W.] — Uebersättigt man seine wässrige Lösung mit Natronlauge, so schießt es in, oft kurzen, tafelförmigen, gerade abgestumpften, quadratischen Säulen an. Hält die Lösung zugleich Antimonoxyd-Natron, so bleibt dieses gelöst. MITSCHERLICH. — c. Das antimonsaure Natron ist in Wasser fast unlöslich. Eine Lösung des antimonsauren Kali's fällt daher aus Natronsalzen nach einiger Zeit krystallisches antimonsaures Natron, frei von Kali. 1 Th. Natronsalz in 350 Wasser gelöst, gibt noch diesen Niederschlag; sogar wenn die Lösung neben 1 Th. kohlensaurem Natron 100 Th. kohlensaures Kali hält; jedoch ist das antimonsaure Natron in einem großen Ueberschuss von kohlensaurem Kali ein wenig löslich. FREMY (*Compt. rend.* 16, 187; auch *N. J. Pharm.* 3, 97; auch *J. pr. Chem.* 29, 86). — Das antimonsaure Natron löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, und schießt daraus beim Erkalten in wasserhellen glänzenden Krystallkörnern an. GM.

[Nach FREMY werden Natronsalze von gummiartigem fünffach-gewässerten antimonsauren Kali langsam und häufig in großen Krystallen gefällt und augenblicklich von dem sauren metaantimonsauren Kali S. 780 b, d. Im ersten Falle ist aber das antimonsaure Natron mehr oder weniger mit dem flockigen Niederschlage gemengt, den das unlösliche Kalisalz mit Salzlösungen gibt. Vor der Prüfung auf Natron müssen die organischen Salze zuvor in kohlensaure Salze, Chlorverbindungen oder schwefelsaure Salze verwandelt werden, weil das antimonsaure Kali mit organischen Salzen nach längerem Stehen oft einen flockigen Niederschlag gibt. Zusatz von Weingeist macht die Fällung vollständig, man muß aber nachher mit Wasser waschen, um die übrigen zugleich gefällten Salze zu entfernen.

	Berechnung.	FREMY.	
NaO	31,2	11,86	12,0
SbO ³	169,0	64,21	64,3
7 HO	63,0	23,93	24,0
NaO, SbO ³ + 7Aq	263,2	100,00	100,3 W.]

Vor dem Löthrohre geben alle 3 Oxyde des Antimons mit kohlensaurem Natron ein in der Hitze klares, farbloses, in der Kälte weißes Glas. BERZELIUS.

E. *Borax* löst vor dem Löthrohre viel antimonige Säure auf zu einem klaren, in der Hitze gelben Glase, welches, wenn es viel antimonige Säure enthält, in der innern Flamme durch Reduction von Antimon grau wird. BERZELIUS.

F. In *Phosphorsalz* löst sich die antimonige Säure zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches in der äußern Flamme gelblich erscheint, so lange es heiß ist, und welches bei Gegenwart von Eisen-oxyd roth wird. BERZELIUS.

G. *Dreifach-Schwefelnatrium*. — Ebenfalls *Spießglanzleber*. — a. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon, mit 355 Th. (9 At.) Einfach-Schwefelnatrium und 15 bis 17 Th. Antimon bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen, liefert eine leberbraune Masse. KOHL. — b. 15 Th. Schwefelantimon, mit 10 geschmolzenem Glaubersalz im verschlossenen Kohlentiegel der Weißglühhitze ausgesetzt, liefern, neben 0,5 metallischem Antimon, (weil 1 Th. der Verbindung verdampfte, nur) 17 einer rothbraunen, nicht metallglänzenden, dichten Masse, von glänzendem Bruche. Dieselbe zerfließt an der Luft und zerfällt mit kochendem Wasser in zurückbleibenden Kermes und in eine braune Lösung. BERTHIER.

[801] *Wässriges Dreifach-Schwefelantimonnatrium* oder *Hydrotion-Antimonoxyd-Natron*. — 177 Th. durch Fällung erhaltenes Dreifach-Schwefelantimon brauchen 355 Th. in Wasser gelöstes Schwefelnatrium zur Lösung. Die Lösung wird durch Kochen bereitet, aber bei diesem Verhältniss scheidet sich beim Erkalten kein Schwefelantimon ab. KOHL. Die Lösung gibt mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron einen braunrothen Niederschlag. H. ROSE. Die Lösung des Dreifach-Schwefelantimons in kochendem kohlensauren Natron setzt an der Luft nach längerer Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron ab, durch Kermes verunreinigt. MITSCHERLICH.

Die Krystalle, welche man aus solchen Lösungen erhalten hat, scheinen nicht gewässertes Dreifach-, sondern gewässertes Fünffach-Schwefelantimonnatrium (SCHLIPPE's Salz) zu sein: PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 112) glühte 2 Th. graues Schwefelantimon mit 4 trockenem schwefelsauren Natron und 1 Kohle, löste die Masse in 15 Th. kochendem Wasser, und bewirkte die Krystallisation durch Erkalten oder Weingelstzusatz. Die wasserhellen Krystalle gaben mit Säuren keinen Kermes, sondern Goldschwefel; ihre Lösung vermochte keinen Schwefel weiter aufzunehmen. — KOHL (*N. Br. Arch.* 17, 263) löste die durch Zusammenschmelzen bei gelinder Hitze aus 177 Th. Dreifach-Schwefelantimon, 17 Antimon und 355 Einfach-Schwefelnatrium erhaltene Leber in möglichst wenig kochendem Wasser, unter Zusatz von Antimonpulver, und liefs das Filtrat zum Krystallisiren erkalten. Oder er kochte 177 Th. auf nassem Wege dargestelltes Dreifach-Schwefelantimon mit 355 Th. Einfach-Schwefelnatrium, Wasser und etwas Antimonpulver. So erhielt er blassgelbe regelmässige Tetraeder, 20,9 Proc. Einfach-Schwefelnatrium, 44,4 Dreifach-Schwefelantimon und 34,7 Wasser haltend. Sie verloren beim Erhitzen Wasser, und liefsen einen gelbbraunen Rückstand. Sie lösten sich in heisser concentrirter Salzsäure bis auf eine Spur Schwefel. Ihre wässrige Lösung nahm beim Kochen viel Kermes auf, der beim Erkalten wieder niederfiel. Sie setzte an der Luft Kermes ab; sie gab mit Säuren, auch mit Kohlensäure und zweifach-kohlensauren Alkalien, sogleich einen Niederschlag von Schwefelantimon; mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron erst nach einiger Zeit einen kermesfarbigen u. s. w. KOHL vermuthet selbst, dass dieses Salz etwas vom Schlippe'schen Salze beigemischt enthalte. Aber nach KIRCHER'S Versuchen (*Ann. Pharm.* 31, 341) besteht es fast ganz aus diesem. Er kochte 2 Th. gewässertes oktaedrisches Einfach-Schwefelnatrium (II, 90) bei abgehaltener Luft mit etwas Antimonpulver, hierauf mit

1 Th. auf nassem Wege erhaltenem Dreifach-Schwefelantimon bis zur völligen Lösung, wobei sich metallisches Antimon abschied, dessen Menge beim Erkalten noch bedeutend zunahm, und bedeckte das Filtrat mit einer Schicht Weingeist. So erhielt er dieselben Tetraeder. Sie enthielten 23,60 Einfach-Schwefelnatrium, 41,50 Schwefelantimon und 35,18 Wasser; aber das Schwefelantimon, in Wasserstoffgas geglüht, lieferte 25,5 Proc. des Salzes metallisches Antimon, woraus hervorgeht, dass es Fünffach-Schwefelantimon war neben einer sehr geringen Menge von Dreifach-. Uebrigens zeigte das Salz die von KOHL angeführten Verhältnisse, und löste sich gleich diesem in heisser concentrirter Salzsäure unter Abscheidung von wenig Schwefel.

Ein anderes von KOHL dargestelltes Salz soll freier von Schlippe'schem Salz sein. Man erhält es nach ihm, wenn man das Gemenge von 177 Th. Schwefelantimon und 354 Schwefelnatrium stärker, bis zum glühenden Flusse, erhitzt, und die Masse wie oben, bei möglichster Abhaltung der Luft, mit Wasser behandelt. Es sind wasserhelle, sternförmig vereinigte Säulen, welche 34 Proc. Schwefelnatrium, 25 Schwefelantimon [802] und 41 Wasser halten, und sich in concentrirter Salzsäure fast ohne alles Opalsiren lösen und an der Luft zerfließen, übrigens ungefähr dieselben Verhältnisse zeigen, wie das tetraedrische Salz.

H. Fünffach-Schwefelantimonnatrium. — Gewässertes. — Schlippe'sches Salz. — 1. Man schmelzt 4 Th. graues Schwefelantimon mit 8 Th. trockenem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohle, kocht die erkaltete Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel, filtrirt und lässt krystallisiren. So erhält man 9 Th. Krystalle; die Mutterlauge hält fast kein Antimon mehr, gibt mit Säuren einen Niederschlag von fast reinem Schwefel. SCHLIPPE (*Schw.* 33, 320). — Während des Schmelzens scheidet sich viel metallisches Antimon aus, durch Bildung von Fünffach-Schwefelantimon; die Mutterlauge hält viel ätzendes Natron; also wird beim Schmelzen von einem Theil des Glaubersalzes blofs die Säure zersetzt, deren Schwefel an das Dreifach-Schwefelantimon tritt, während Natron frei wird; dieses verwandelt sich dann beim Kochen mit Schwefel in Fünffach-Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron, ohne zur Bildung des Schlippe'schen Salzes noch etwas beizutragen. Fügt man dem Gemenge Schwefel zu, so verflüchtigt sich dieser beim Schmelzen zu früh. DUFLOS (*Br. Arch.* 31, 94). — 2. Man glüht 24 Th. trocknes schwefelsaures Natron mit 4 Th. Kohlenpulver, bis das Aufschäumen aufhört, kocht die nach dem Ausgiefsen erkaltete Masse mit ihrer 6-fachen Wassermenge und mit 18 Th. grauem Schwefelantimon und 3 Th. Schwefel $\frac{1}{2}$ Stunde lang, filtrirt und lässt krystallisiren. So erhält man 36 Th. Krystalle. Verfährt man eben so mit 8 Th. schwefelsaurem Natron, $2\frac{1}{2}$ Th. Kohle, 1 Th. Schwefel und 6 Schwefelantimon, so erhält man 12 Th. Krystalle. Die Mutterlauge hält unterschwefligsaures Natron. DUFLOS. — 3. Man glüht ein inniges Gemenge von 24 Th. grauem Schwefelantimon, 24 trockenem kohlen-sauren Natron, 14 Schwefel und 3 Kohle im bedeckten Tiegel, löst nach dem Erkalten in Wasser und filtrirt. **Pharmac. Boruss.** — Der meiste Schwefel verdampft, bevor die Schmelzung eintritt, daher sich 8 Th. Metall ausscheiden; bei der Behandlung mit Wasser bleibt viel Crocus ungelöst und man erhält blofs 6 Th. Krystalle. DUFLOS. — F. C. BUCHOLZ (*Br. Arch.* 33, 1) erhielt nach dieser Weise 10 Th. Krystalle, und wenn er die Flüssigkeit mit Schwefel kochte, 12 Th. — Man schmelze so lange, bis die Masse nicht mehr stark aufwallt; erhitzt man kürzer, so bleibt kohlen-saures Natron und schwefelsaures Natron, welches sich bei der Einwirkung des Schwefels auf das kohlen-saure Natron zuerst bildet, unzersetzt; schmelzt man, bis die Masse kein Kohlenoxyd mehr entwickelt, so verliert sie Schwefel und oxydirt sich, und liefert nach dem Auflösen viel Kermes und weniger Krystalle. JAHN (*N. Br. Arch.* 22, 43). — 4. Man kocht 2 bis 3 Stunden lang im eisernen Kessel, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab: 72 Th. ge-

schlammtes graues Schwefelantimon, 13 Schwefelblumen, 48 trocknes kohlen-saures Natron, 52 gebrannten Kalk und Wasser. MITSCHERLICH. 9 Th. Schwefelantimon, 3 Schwefelblumen, 18 krystallisirtes kohlen-saures Natron, 5 Kalk, vorher mit 5 Wasser gelöscht, und 80 Wasser. Die von den Krystallen abgessene Mutterlauge, nochmals mit dem Rückstande gekocht, liefert noch mehr Krystalle; diese betragen im Ganzen 15 Th. FREDERKING (*N. Br. Arch.* 23, 64). — 11 Th. Schwefelantimon, 1 Schwefelblumen, 13 krystallisirtes kohlen-saures Natron, 5 gebrannten Kalk, vorher gelöscht, [803] und 20 Wasser. Man kann diese Stoffe auch bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Schütteln 24 Stunden zusammenstellen. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 433). — 5. Man sättigt eine Auflösung von Natronschwefelleber durch Kochen mit Schwefelantimon und Schwefel, und filtrirt. LIEBIG. — Auch aus der Lösung des Spießglanzschwefels in Natronlauge und aus der flüssigen Spießglanzseife schiefst dieses Salz an. SCHLIPPE. — Man füge beim Abdampfen etwas Aetznatron zu, damit die Krystalle nicht durch niederfallenden Kermes verunreinigt werden. PFAFF. — [6. JANSEN (*J. pr. Chem.* 33, 336) trägt eininniges Gemenge von 4 Th. (3 At.) krystallisirtem schwefelsauren Natron, $3\frac{1}{2}$ Th. Dreifach-Schwefelantimon und 1 Th. Kohle in einen rothglühenden Tiegel und glüht das Gemenge bei Abschluss der Luft, bis es ruhig fließt, fügt dann $\frac{5}{8}$ Th. (2 At.) Schwefel hinzu und gießt das Ganze aus. Das Schmelzen darf nicht zu lange dauern, da sonst das Dreifach-Schwefelantimon in Antimonoxyd verwandelt und durch die Kohle reducirt wird. Die so erhaltene Spießglanzleber wird mit Wasser erschöpft, wozu, wenn rohes Schwefelantimon angewendet war, etwas Natron gesetzt wird, um Eisenoxyd auszufällen, und das Filtrat zum Krystallisationspunct eingedampft. — Lässt sich auf nassem Wege nach JANSEN darstellen, wenn man in eine Lösung von Schwefelnatrium allmählig Dreifach-Schwefelantimon einträgt und so viel Aetznatron zufügt, dass der zuerst reichlich ausgeschiedene Schwefel sich beinahe wieder aufgelöst hat, dann neues Schwefelantimon einträgt u. s. w. Es muss dabei ein Ueberschuss von Fünffach-Schwefelnatrium bleiben, den man leicht erkennt, wenn man die Flüssigkeit in Salzsäure tropft, wo, wenn noch etwas davon zugegen ist, eine welfse Trübung eintreten muss. Die Lösung wird schliesslich filtrirt und eingedampft, worauf sich reine Krystalle ausscheiden. — 7. Ein Gemenge von 8 Th. verwittertem schwefelsauren Natron, 6 Th. Schwefelantimon und 3 Th. Kohle werden in einen rothglühenden hessischen Tiegel getragen und mit aufgelegtem Deckel geglüht, bis das Schäumen anfährt und alsdann mit 1 Th. Schwefel und einer hinreichenden Menge Wasser gekocht. Die Lösung setzt bald nach dem Erkalten farblose oder blassgelbe Oktaeder ab, die in Weingeist unlöslich und in 3 Th. kaltem Wasser löslich sind. VAN DEN CORPUT (*Chem. Gazette* 1848. 268). W.] Die nach einer dieser Weisen erhaltenen Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und zwischen Fließpapiere, dann unter einer Glocke neben Vitriolöl getrocknet, und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Blassgelbe, fast farblose, durchsichtige, regelmässige Tetraeder, die Ecken abgestumpft (*Fig.* 14) oder mit 3 Flächen (des Rhombendodekaeders) zugespitzt, welche auf die Tetraederflächen gesetzt sind. Bisweilen sind auch die Tetraederecken durch je 6 Flächen des Pyramidenwürfels (*Fig.* 9) zugespitzt. RAMMELSBURG. Von bitterlich alkalischem und metallischem Geschmack.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	SCHLIPPE.	DUFLOS.
3NaS	117,6	24,07	24,36	24,17	21,76
SbS ⁵	209	42,77	42,29	41,72	56,75
18H ⁰	162	33,16	33,35	34,03	20,50
3NaS, SbS ⁵ + 18Aq	488,6	100,00	100,00	99,92	99,01

Das krystallisirte Salz verliert gepulvert im Vacuum über Vitriolöl 20,5 Proc. Wasser. DUFLOS. Bei abgehaltener Luft erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach dessen Entwicklung eine grauweiße Masse bleibt; diese, der Luft dargeboten, zerfällt zu einem voluminösen Pulver; bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, schmilzt sie zu einer leberbraunen Masse, bei deren Auflösung in Wasser nur wenig Schwefelantimon zurückbleibt. RAMMELSBERG. In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, verliert es bloß sein Wasser, keinen Schwefel. H. ROSE. Beim Erhitzen im freien Feuer verwittert es, wird schnell roth, dann schwarz, brennt mit Schwefelflamme und lässt eine weiße Masse. SCHLIPPE. — Die concentrirte Lösung des Salzes setzt an der Luft Spießglanzschwefel als körniges Pulver ab, und es erzeugt sich in ihr unterschwefligsaures Natron; die verdünnte setzt weiße Krystallflocken von zweifach-antimonsaurem Natron ab. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 7, 13). — Die Zersetzung an der Luft wird durch die Kohlensäure bewirkt; davon befreite Luft, durch die [concentrirte?] Lösung geleitet, verändert sie nicht. Ist die Lösung durch mehrmonatliches Aussetzen an die Luft völlig zersetzt, so hält sie kohlen-saures und unterschweflig-saures (kein schwefelsaures) Natron, und der gebildete dunkelroth-braune Niederschlag, welcher das Waschwasser gelb färbt, und heller wird, hält nach dem Waschen 1,94 Proc. Natrium, 66,39 Antimon und 30,11 Schwefel (Verlust 1,56). Dieses [804] beträgt $1\text{Na}, 6\text{Sb}, 23\text{S} = \text{NaS}, 2\text{SbS}^5, 4\text{SbS}^3$; also verlor das Fünffach-Schwefelantimon einen Theil seines Schwefels, welcher zur Bildung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht wurde. RAMMELSBERG. Auf dieser Zersetzung an der Luft beruht auch das Braunwerden der nicht völlig getrockneten Krystalle. — Alle Säuren, auch die Kohlensäure, fällen aus der Lösung Spießglanzschwefel, unter Freiwerden von Hydrothion. $3\text{NaS}, \text{SbS}^5 + 3\text{SO}^3 + 3\text{H}^0 = 3(\text{NaO}, \text{SO}^3) + \text{SbS}^5 + 3\text{HS}$. — Durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure wird der Spießglanzschwefel unter Abscheidung von Schwefel gelöst. — Kohlen-saures Gas, durch die Lösung geleitet, fällt nur den größeren Theil des Spießglanzschwefels; befreit man jedoch das Filtrat, welches durch Kohlensäure nur schwach getrübt wird, durch Kochen von dem darin angehäuften Hydrothion, so wird durch frisches kohlen-saures Gas auch der Rest des Spießglanzschwefels gefällt. Gm. — Einfach-kohlensaurer Alkalien geben mit der Lösung nicht den braunrothen Niederschlag, wie mit der Lösung des Dreifach-Schwefelantimonnatriums. H. ROSE. — Mit Brechweinsteinlösung gibt die Lösung des Schlippe'schen Salzes einen pomeranzenfarbigen Niederschlag. Derselbe hält $2\text{Sb}, 4\text{S}, 30$ und lässt sich betrachten $= \text{SbO}^3\text{SbS}^3$ oder $2\text{SbO}^3, \text{SbS}^3, \text{SbS}^5$. Von 3 At. SbO^3 in 3 At. Brechweinstein bleiben 2 unzersetzt; das dritte SbO^3 zersetzt sich mit 3NaS in SbS^3 und 3NaO . RAMMELSBERG. — Schwefel, mit der Lösung des Salzes mehrere Stunden gekocht, zerstört es völlig unter Fällung eines kermesfarbigen Pulvers. Gm. — Die wässrige Lösung löst beim Kochen Antimonoxyd auf, und gibt beim Erkalten einen grauen Niederschlag, welcher aus 30,5 Proc. Antimonoxyd und 69,5 Kermes besteht; hat man überschüssiges Antimonoxyd angewandt, so fallen mit diesem Niederschlage auch Krystall-

körner von Antimonoxydnatron nieder. DUFLOS. — Durch Kochen seiner Lösung mit gepulvertem Antimon geht das Fünffach-Schwefelantimonnatrium in Dreifach-Schwefelantimonnatrium über, welches beim Erkalten viel Kermes absetzt, noch mehr bei Zusatz von Kochsalz, allen bei Zusatz einer Säure (II, 755). DUFLOS. Die Lösung, mit grauem Schwefelantimon gekocht, löst es auf und lässt es beim Erkalten als Kermes fallen, ohne weitere Zersetzung. DUFLOS. Spießglanzschwefel nimmt die kochende Lösung nicht auf. RAMMELSBERG. Das Salz löst sich in 2,9 Th. Wasser von 15°, RAMMELSBERG; es löst sich in 4 Th. kaltem, in 1 Th. kochendem Wasser, DUFLOS. Es löst sich nicht in Weingeist, auch wenn er ziemlich viel Wasser hält. RAMMELSBERG.

I. *Dreifach-Chlorantimonnatrium*. — Das Dreifach-Chlorantimon löst sich in Kochsalzlösung ohne Niederschlag, und liefert beim Verdunsten große Krystalle. LIEBIG (*Handwörterb.* 1, 423).

Antimon und Baryum.

A. *Antimonigsaurer Baryt*. — Wenn man zu einer kochenden verdünnten Lösung von salzsaurem Baryt langsam und in geringer Menge eine kochende verdünnte Lösung von antimonigsaurem Kali tröpfelt, so schießen kleine, silberglänzende, platte, luftbeständige, schwer in Wasser auflösliche [805] Nadeln an, denen Säuren den Baryt entziehen. BERZELIUS.

B. *Antimonsaurer Baryt*. — Weißes Pulver. Durch Kohlensäure nicht zersetzbar, in Wasser kaum löslich. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelantimonbaryum*. — Durch starkes Glühen von Schwefelantimon mit Schwerspath und Kohle. Rothbraune, zusammengesinterte, nicht geschmolzene Masse. Löst sich in kochendem Wasser unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers. PAGENSTECHER. Die durchsichtigen Tafeln und sternförmigen Krystalle, welche PAGENSTECHER beim Abdampfen und Erkalten dieser Lösung erhielt, welche an der Luft schnell gelb, dann roth wurden, und deren wässrige Lösung unter Hydrothionentwicklung einen gelbrothen Niederschlag gab, sind wohl das folgende Salz.

D. *Fünffach-Schwefelantimonbaryum*. — *Gewässert*. — Man löst Spießglanzschwefel in wässrigem Schwefelbaryum, dampft das gelbliche Filtrat ab, und mischt es mit Weingeist. Ohne Weingeist erfolgt das Krystallisiren schwierig. Durch Auflösen von Spießglanzschwefel in Barytwasser erhält man dasselbe Salz unter Abscheidung von antimonsaurem Baryt. — Durch Glühen von Schwerspath mit Kohle, grauem Schwefelantimon und Schwefel und Auskochen mit Wasser erhält man sehr wenig Krystalle. — Weißse, sternförmig vereinigte Nadeln. Sie bräunen sich an der Luft durch Ausscheidung von Fünffach-Schwefelantimon. Beim Erhitzen lassen sie, ohne zu schmelzen, eine braune Masse. RAMMELSBERG.

	RAMMELSBERG.		
3 BaS	253,8	49,11	48,85
SbS ⁵	209	40,44	41,18
6 H ₂ O	54	10,45	9,91
3 BaS, SbS ⁵ + 6 Aq	516,8	100,00	99,94

[E. *Chlorantimon-Baryum*. — 2BaCl, SbCl + 5Aq. Man setzt starke Chlorbaryum-Lösung zu saurem salzsauren Antimonoxyd. — Krystallisiert in feinen sternförmig gruppirten Massen. Aehnliche Verbindungen können auch mit Strontian, Kalk und Bittererde dargestellt werden. POGGIALE. W.]

Antimon und Strontium.

Fünffach-Schwefelantimonstrontium. — *Gewässert.* — Durch Sättigung von wässrigem Schwefelstrontium mit Spießglanzschwefel erhält man eine Lösung, welche nicht krystallisirt, und welche bei Weingeistzusatz die Verbindung als eine schwere öartige Flüssigkeit abscheidet. Die Lösung hält auf 1 At. SbS^5 wenig mehr als 3 At. SrS . RAMMELSBURG.

Antimon und Calcium.

A. Antimonigsaurer Kalk. — Durch doppelte Affinität gefällt. Weisses, krystallisches, in Wasser unlösliches Pulver. BERZELIUS.

B. Antimonsaurer Kalk. — Durch doppelte Affinität. Weisses, halbkrySTALLISCHES, in Wasser fast unlösliches Pulver. BERZELIUS.

Romeit. — Quadratoktaeder, Fig. 21, $e:e^{11} = 111^\circ$; $e:e$ nach hinten $= 69^\circ$. DUFRENOY. Vor dem Glühen mit kohlen saurem Kali nicht in Säuren löslich. Hält in 100: Kalk 16,67, Manganoxydul 2,60, Eisenoxydul 1,20, [806] antimonige Säure (oder vielleicht eine andere Oxydationsstufe des Antimons) 79,31, Kieselerde 0,64 (Ueberschuss 0,42). DAMOUR. Also ungefähr $(\text{CaO}; \text{MnO}; \text{FeO})$, SbO^3 ; doch fehlt es für diese Formel etwas an SbO^3 .

C. Fünffach-Schwefelantimoncalcium. — Durch Glühen von grauem Schwefelantimon mit Schwefel und ätzendem oder kohlen saurem Kalk bei abgehaltener Luft stellt man die *Calx Antimonii cum Sulphure Hofmanni* dar. 4 Th. Schwefelantimon, 3 Schwefel, 10 gebrannte Austerschalen. BREMSER. — 1 Schwefelantimon, 2 Schwefel, 8 gereinigte Austerschalen. *Pharmac. Boruss.* ed. 5. — 1 Schwefelantimon, 1 Schwefel, 4 gereinigte Krelde. BUCHOLZ. — Hierbei bildet sich entweder ein Gemenge von Fünffach-Schwefelantimoncalcium und Antimonoxyd-Kalk, oder von Fünffach-Schwefelantimoncalcium und schwefelsaurem Kalk. — Bei zu kurzem Glühen erhält man ein braunes, bei längerem von ungefähr 1 Stunde ein bräunlichgelbes oder gelbweisses Pulver, in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren, da es sich an der Luft unter Hydrothionentwicklung bräunt. Es löst sich bei wiederholtem Auskochen mit viel Wasser zum Theil auf, und Salzsäure fällt aus der Lösung, der *Solutio Calcis Antimonii cum Sulphure*, unter Freiwerden von Hydrothion-Spießglanzschwefel, welcher, wenn hinreichend geglüht wurde, ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Schwefelantimons beträgt.

Kocht man 1 Th. graues Schwefelantimon mit 3 Th. Kalk und mit Wasser, so erhält man ein farbloses, hepatisch schmeckendes Filtrat, welches, in einer Retorte eingekocht, ein gelbweisses, nicht krystallisches, an der Luft sich braunroth färbendes Pulver absetzt, und aus welchem Säuren Spießglanzschwefel, Weingeist Spießglanzschwefel und Kalk fällen, so dass das Filtrat mit Säuren kein Hydrothion mehr entwickelt. PAGENSTECHEK (*Rept.* 14, 217).

Durch Kochen von Fünffach-Schwefelantimon mit Schwefelcalcium und Wasser erhält man eine gelbe Lösung, welche keine Krystalle liefert, und aus welcher Weingeist eine ölige Flüssigkeit niederschlägt. Die Lösung hält auf 66,3 Proc. Einfach-Schwefelcalcium 33,7 Proc. Fünffach-Schwefelantimon. RAMMELSBURG. [Wohl ein Druckfehler; denn da die Verbindung nach RAMMELSBURG $3\text{CaS}, \text{SbS}^5$ ist, so gehören die 66,3 dem Schwefelantimon, und die 33,7 dem Schwefelcalcium an.]

Antimon und Magnium.

Fünffach-Schwefelantimonmagnium. — Durch Auflösen von Spießglanzschwefel in Wasser, in welchem Bittererdehydrat vertheilt ist, und durch welches man Hydrothiongas leitet, erhält man eine gelbe, nicht krystallisirende Flüssigkeit, aus welcher Weingeist einen pomeranzenfarbigen Körper fällt, welcher annähernd $3\text{MgS}, \text{SbS}^5$ ist. RAMMELSBURG.

Antimon und Silicium.

Flusssaures Kieselerde-Antimonoxyd. — Schiefst beim langsamen Abdampfen in Säulen an, die, an der Luft getrocknet, zu Pulver zerfallen, und die, bei Ueberschuss von Säure, leicht in Wasser löslich sind. BERZELIUS. — Schwefelantimon, in Verbindung mit Antimonoxyd, ertheilt Glasflüssen eine gelbe oder hyacinthrothe Farbe.

[807]

Antimon und Molybdän.

Molybdänsaures Antimonoxyd. — Wird als gelbes Pulver gefällt, in kochendem Wasser löslich. BERZELIUS.

Antimon und Vanad.

Vanadsaures Antimonoxyd. — Brechweinsteinlösung gibt mit vanadsaurem Ammoniak ein gelbrothbraunes Gerinnsel, welches sich beim Schütteln mit derselben Farbe in der Flüssigkeit löst. PRIDEAUX.

Antimon und Chrom.

Chromsaures Antimonoxyd. — Chromsaures Kali gibt mit saurem salzsauren Antimonoxyd einen braungelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Antimonsalzes mit grüner Farbe löst. THOMSON. Wohl durch Bildung von Chromoxyd.

Antimon und Uran.

A. *Antimonsaures Uranoxydul.* — Salzsaures Uranoxydul gibt mit überschüssigem einfach-antimonsauren Kali einen gelatinösen, grünen, in überschüssigem salzsauren Uranoxydul leicht löslichen Niederschlag. Er färbt sich beim Glühen unter Verlust von 14,75 Proc. Wasser gelbbraun. Kochende Kalilauge entzieht dem noch feuchten Niederschlage alle Antimonsäure, dem getrockneten nur einen Theil. Salpetersäure zieht das Uran als Oxyd aus, die Antimonsäure ausscheidend. Die Salzsäure löst das Salz nur im heißen und concentrirten Zustande; Wasser fällt daraus die Antimonsäure. RAMMELSBURG (*Pogg.* 59, 27).

Ungefähre Berechnung. RAMMELSBURG.

5 UO	340	34,62	34,94
3 SbO ⁵	507	51,63	
15 HO	135	13,75	14,75
5UO, 3SbO ⁵ + 15Aq		982	100,00

B. *Fünffach-Schwefelantimon-Anderthalb-Schwefeluran.* — Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums fällt das salzsaure Uranoxydammoniak gelbbraun. RAMMELSBURG.

Antimon und Mangan.

A. *Antimonsaures Manganoxydul.* — Durch doppelte Affinität. Schneeweiss, luftbeständig, wenig in Wasser löslich; wird beim Glühen grau, beim stärkeren ohne Erglimmen weiss, worauf Säuren nicht mehr das Manganoxydul daraus zu ziehen vermögen. BERZELIUS.

B. *Fünffach-Schwefelantimonmangan.* — Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums gibt mit schwefelsaurem Manganoxydul eine weiße Trübung, hierauf einen starken rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit [808] nicht verändert, aber beim Auswaschen und Trocknen durch Oxydation rothgrau wird. RAMMELSBURG.

Antimon und Arsen.

A. *Arsen - Antimon.* — a. 7 Th. Antimon vereinigen sich mit 1 Arsen zu einer grauen, harten, sehr spröden, leichtflüssigen Masse. BERGMAN. — b. 15 Th. Antimonpulver, mit 20 Arsenpulver erhitzt, liefern ohne alle Feuerentwicklung 16,1 Arsenantimon, welches so spröde und von demselben blättrigen Gefüge, aber weißer als Antimon ist, und leicht schmilzt. GEHLEN. — In der Weisglühhitze bei abgehaltener Luft verflüchtigt sich alles Arsen; in einem Strom von Wasserstoffgas schon bei schwächerer Glühhitze. LIEBIG. — c. Findet sich natürlich, von feinkörnigem Bruch, und 6,13 THOMSON, 6,203 RAMMELSBURG spec. Gew. Verliert sein Arsen völlig beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas. RAMMELSBURG.

	Natürlich.		RAMMELSBURG. THOMSON.	
Sb	129	36,44	37,85	46,61
3 As	225	63,56	62,15	38,51
SbAs ³	354	100,00	100,00	85,12

B. *Arsenigsaures Antimonoxyd.* — Bei der Digestion von wässriger Arsensäure mit Antimon bildet sich arsenigsaures Antimonoxyd, welches bei der Verdünnung mit Wasser niederfällt. BERZELIUS. Auch bildet sich dieses Salz beim trocknen Erhitzen des Arsens mit Antimonsäure als eine durchsichtige, glasige, geschmolzene Masse.

C. *Arsensaures Antimonoxyd.* — Arsensaures Kali schlägt aus saurem salzsauren Antimonoxyd ein weißes Pulver nieder. BERZELIUS.

D. *Arsensaure Antimonsäure.* — Bildet sich beim Erhitzen eines Arsens und Antimon haltenden Körpers mit Salpetersäure, welche dann beim Verdünnen mit Wasser diese Verbindung fallen lässt. Weißes Pulver, in Salpeter- oder Salz-Säure löslich; letztere Auflösung, abgedampft und mit Wasser behandelt, zerfällt in ungelöst bleibende Antimonsäure und in sich auflösende Arsensäure, die von der noch beigemischten Antimonsäure durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser befreit werden kann. BERTHIER.

E. *Dreifach-Schwefelarsen - Dreifach-Schwefelantimon.* — Morgenrother Niederschlag, der leicht zu einer pomeranzengelben, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsen - Dreifach-Schwefelantimon.* — Die Natriumverbindung fällt aus Antimonoxysalzen eine brandgelbe, leicht schmelzbare Materie. BERZELIUS.

G. *Arsen - Antimon - Kalium.* — Man glüht 2 Th. Antimon mit 1 arseniger Säure und 2 Weinstein 2 Stunden lang im verschlossenen Tiegel. Das Metall entwickelt mit Wasser Arsenwasserstoffgas. SERULLAS.

[809] Fernere Verbindungen des Antimons.

Mit Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium. Die Verbindungen sind bei vorwaltendem Antimon spröde und weifs.

ACHTUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

T E L L U R.

MÜLLER v. REICHENSTEIN. *Abhandl. einer Privatgesellschaft in Böhmen. Jahrg.* 1, Quart. 1, 2 u. 3.

KLAPROTH. *Crell. Ann.* 1798, 1, 91; auch Dessen *Beitr.* 3, 1. — Ferner *Gilb.* 12, 246.

H. DAVY. *Hydro-Tellur. Phil. Transact.* 1810, 27; auch *Schw.* 5, 348; auch *Gilb.* 37, 48.

BERZELIUS. *Schw.* 6, 311; 34, 78. — Schwefeltellursalze. *Pogg.* 8, 411. — Tellur überhaupt. *Pogg.* 28, 392; 32, 1 u. 577.

Sylean, Tellure, Tellurium.

Geschichte. MÜLLER v. REICHENSTEIN zeigte 1782, dass die Tellurerze ein eigenthümliches Metall enthalten, welche Angabe 1798 von Klaproth bestätigt wurde; H. DAVY entdeckte das Hydrotellur; übrigens verdankt die Wissenschaft fast alle das Tellur betreffende Thatsachen den rastlosen Bemühungen von BERZELIUS.

Vorkommen. Im Gediengen-Tellur (wenig Eisen und Gold haltend); als tellurige Säure; als Tellurwismuth; als Tellurblei, womit auch das Blättererz verwandt ist; als Tellursilber; als Weistellur und Schrifftellur (Tellurgoldsilber).

Darstellung. a. Aus Tellurwismuth (ungefähr 60 Proc. Wismuth, 36 Tellur, 4 Schwefel, bisweilen auch Selen, Silber und Bergart haltend). Man zerreibt es, wäscht die erdigen Theile, welche Telluroxyd enthalten, und daher noch zu benutzen sind, ab, mengt das metallische Pulver mit gleichviel kohlen-saurem Kali oder Natron und mit Olivenöl zu einem steifen Teige, erhitzt diesen im gut bedeckten Porcellantiegel zuerst vorsichtig, damit die Masse nicht übersteige, bis zur Verkohlung des Oels, dann bis zum vollen Weisgglühen, pulvert rasch die im bedeckten Tiegel erkaltete dunkelbraune poröse Masse, welche ein Gemenge von Kohle, Wismuth und Tellurkalium ist, übergießt das Pulver auf einem Filter mit ausgekochtem, und bei abgehaltener Luft erkaltetem Wasser, und wäscht es mittelst der Waschflasche mit solchem Wasser völlig aus, bei möglichst [810] abgehaltener Luft. Auf dem Filter bleibt Kohle, Wismuth, nebst einer Spur Tellur. Man bläst durch das dunkelrothe Filtrat mittelst eines Blasebalgs Luft zur Fällung des Tellurs, und bringt dieses aufs Filter. Das gelbe Filtrat hält etwas Schwefeltellur und Selentellur vermittelst Schwefelkalliums gelöst, durch Salzsäure fällbar. Das auf dem Filter gewaschene Tellur wird zusammengeschmolzen und durch Destillation von beigemischtem Gold, Eisen, Kupfer und Mangan befreit, die in Verbindung mit etwas Tellur zurückbleiben. Da die Destillation des Tellurs für sich nur in hoher Temperatur

erfolgt, so bringt man das zusammengeschmolzene Tellur in einer länglichen Schale in eine schwach geneigte Porcellanröhre, durch welche während des Glühens ein Strom von Wasserstoffgas geleitet wird. **BERZELIUS.**

Das Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Kohle dient überhaupt zur Reinigung des Tellurs von Schwefel, Selen und Arsen. Das Arsen verdampft dabei, und der Schwefel bleibt mit dem Selen nach dem Durchleiten der Luft durch die wässrige Lösung, wofür diese überschüssiges Alkali hält, gelöst. Durch Destillation lässt sich das Tellur nicht von diesen 3 Stoffen befreien. **BERZELIUS.**

b. Aus Tellursilber, ungefähr 35 Proc. Tellur neben 61 bis 46 Proc. Silber und 1 bis 18 Gold haltend. — 1. Man bläst eine Glasröhre an 2 Stellen zur Kugel auf, $\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt, erhitzt in der ersten Kugel das Tellursilber, während ein Strom von Chlorgas durchgeleitet wird, und fährt fort zu erhitzen, bis das in der ersten Kugel zurückbleibende Chlorsilber durchsichtig und ohne ungelösten Rückstand fließt. Zuerst bildet sich Einfach-Chlortellur, welches mit dem Chlorsilber eine schwarze Flüssigkeit bildet, hierauf unter Absorption von mehr Chlor als Zweifach-Chlortellur in die zweite Kugel überdestillirt. Das entweichende Chlorgas, durch Wasser geleitet, tritt an dieses Chlorschwefel, Chlorselen, eine Spur Chlorantimon und wenig Chlortellur ab. Man zerschneidet die Röhre zwischen den 2 Kugeln, löst das in die zweite überdestillirte Chlortellur in verdünnter Salzsäure, und fällt daraus das Tellur durch 2fach-schwefligsaures Kali. Aus dem Filtrat fällt Hydrothion eine Spur Kermes. Das erhaltene Tellur wird durch Destillation in einem Strom von Wasserstoffgas gereinigt, wobei sich das meiste beigemischte Selen als ein rother Rauch verflüchtigt; doch bleibt eine Spur des Selens beim Tellur. **BERZELIUS.** — 2. Man zerstößt das Tellursilber zuerst im Mörser, zerreibt es dann mit Wasser, mengt 1 Th. Pulver mit 1 Salpeter und $1\frac{1}{2}$ kohlensaurem Kali, erhitzt im Silbertiegel nicht ganz bis zum Glühen, bis die schwarze Farbe in die rothgraue übergegangen ist; hierauf glüht man, und wäscht die erkaltete Masse mit Wasser aus, welches das Silber rein zurücklässt. Man dampft das klare, beim Erhitzen milchig werdende Filtrat bis auf Wenig, dann, nach Zumengung von viel Kohlenpulver, bis zur Trockne ab, stampft die Masse in einen Tiegel, bedeckt ihn, glüht, und verfährt, wie bei Tellurwismuth. **BERZELIUS.** — 3. Man erhitzt das feingepulverte Erz in einer Retorte mit Vorlage mit ziemlich starker, Chlor-freier Salpetersäure, bis Alles oxydirt ist, destillirt bis zur Trockne, zieht aus dem Rückstande das [811] salpetersaure Silberoxyd mit Wasser aus, glüht die rückständige tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali und Oel, und verfährt wie bei Tellurwismuth. Die nach dem Ausziehen mit Wasser bleibende Kohle hält nur wenig, wiederhergestelltes, Tellursilber. **BERZELIUS.** — 4. Man trägt 1 Th. gepulvertes Tellursilber nach und nach in einen Tiegel, in welchem sich 1 Th. kohlensaures Kali im Schmelzen befindet, erhitzt hierauf noch stärker, und zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel. Unten befindet sich wenig Silber; darüber Tellursilber und zu oberst kohlensaures Kali, etwas tellurige Säure haltend, und für die unten anzugebende Behandlung aufzubewahren. Man verkleinert das erhaltene Tellursilber, und trägt es wieder nach und nach in gleichviel kohlensaures Kali, jedoch unter Zufügen von Salpeter zu jedem Antheil Tellursilber. Man darf nicht eher eine frische Portion Tellursilber und Salpeter eintragen, als bis das Aufbrausen aufgehört hat. Ist Alles eingetragen, so lässt man erkalten und zerschlägt den Tiegel. Unten befindet sich alles Silber, in völlig reinem Zustande; darüber alles Tellur als tellursaures Kali. Man trägt dieses (nebst dem oben erhaltenen kohlen- und tellurig-sauren Kali), mit wenig Kohle gemengt, in kleinen Antheilen, so oft das Aufbrausen aufhört, in einen glühenden Tiegel, und wirft, wenn die Kohle nicht hinreichend war, noch ein

Kohlenstück auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse. Nach dem Erkalten löst man dieselbe, welche aus Tellurkalium und kohlen-saurem Kali besteht, in ziemlich viel Wasser, bletet die kermesinrothe Lösung der Luft in flachen Schalen dar, bis sie sich entfärbt hat, sammelt das gefällte Tellur auf einem doppelten Filter, und wäscht es erst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure, dann wieder mit Wasser, und schmelzt es nach dem Trocknen zusammen. HESS (*Pogg.* 28, 407).

c. Aus dem Blättertellur, 13 Proc. Tellur, 63 Blei, außerdem Kupfer, Gold, Antimon und Schwefel, wohl in Gestalt von Tellurgold, Schwefelblei und Schwefelantimon haltend. — 1. Man befreit das feingepulverte Erz durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Salzsäure und Auswaschen mit kochendem Wasser von den Schwefelmetallen, behandelt das rückständige Tellurgold mit Salpetersäure, dampft die vom Gold abgegossene Tellurlösung zur Trockne ab, löst das zurückbleibende Telluroxyd in Salzsäure, und fällt hieraus das Tellur durch schweflige Säure. BERTHIER. — 2. Man erhitzt das Gemenge von 10 Th. Erz, 8 bis 9 Th. Salpeter und 20 Th. trockenem kohlen-sauren Kali oder Natron im irdenen Tiegel bis zum völligen Schmelzen, gießt die Masse aus, mengt sie nach dem Pulvern mit 8 bis 9 Th. Salpeter und 10 Th. frischem Erz, schmelzt, gießt aus, pulvert, und schmelzt nochmals mit 10 Th. frischem Erz und 8 bis 9 Salpeter, in demselben Tiegel, aber das drittemal erhitzt man stärker, lässt im Tiegel erkalten, zerschlägt ihn, und trennt den, 15 Proc. betragenden, grauweißen krystallischen Metallkönig von der Schlacke. Man löst letztere nach dem Pulvern in viel Wasser, filtrirt vom Bleioxyd und Antimonoxyd ab (welche oft noch Gold halten, daher sie mit schwarzem Fluss reducirt, dann auf der Capelle abgetrieben werden). Man übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Schwefel- oder Salzsäure, trennt sie von der gefällten Kieselgallerte, fällt aus ihr das Tellur durch Eisenstangen, und schmelzt das schwarze Pulver nach dem Waschen und Trocknen in einer Glasröhre oder Retorte zusammen. Es ist frei von Eisen, wenn die Eisenstangen recht blank sind, und die Flüssigkeit recht sauer gehalten wird. [Aber Antimon könnte dem Tellur beigemischt sein.] Die vom Tellur abgesiehle Flüssigkeit darf nicht mehr durch Hydrothion gefällt werden. — Erhitzt man den oben erhaltenen Metallkönig mit Salpetersäure, welche Blei und bisweilen noch etwas Tellur aufnimmt, dann mit Salzsäure und wäscht aus, so bleibt reines Gold. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 51, 156).

d. Aus Gediegentellur, 97 Proc. Tellur, nebst etwas Eisen, Gold und Schwefel haltend. Man löst es in Salpetersalzsäure, verdünnt die [812] Lösung mit soviel Wasser, als ohne Fällung angeht, übersättigt sie mit Kalilauge, filtrirt die Lösung, welche tellurigsaares Kali hält, vom Eisenoxyd und Goldoxyd ab, und neutralisirt sie genau mit Salzsäure. Das niederfallende Telluroxyd wird nach dem Waschen und Trocknen mit Oel oder $\frac{1}{10}$ Th. Kohle gemengt und in einer Glasretorte erhitzt. Das reducirt Tellur befindet sich theils auf dem Boden der Retorte, theils sublimirt im Halse derselben. KLAPROTH. — Da die nach KLAPROTH'S Weise gefällte tellurige Säure Kali enthält, so ist dem daraus reducirt Tellur Kalium beigemischt, welches sich durch Schmelzen mit etwas telluriger Säure entfernen lässt. BERZELIUS.

Darstellungsweisen von GRASDORF und KÖLREUTER: (*N. Tr.* 8, 2, 285; *Schw.* 62, 213). — Scheldung des Tellurs vom Selen nach BERZELIUS (*Pogg.* 32, 11), nach WERHLE (*Zeitschr. Phys. Math.* 3, 317).

Um Telluroxyd von Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w. zu reinigen, löst man es in Zweifach-Hydrothion-Kali, filtrirt vom Schwefelblei und Schwefelkupfer ab, fällt aus dem Filtrat durch Säuren das Schwefeltellur, und erhitzt dieses in einer Retorte bei sehr vorsichtig gesteigerter Hitze, bis aller Schwefel nebst dem etwa vorhandenen Selen und Arsen übergegangen ist. Bei zu raschem Erhitzen verflüchtigt sich auch etwas Tellur. BERZELIUS. — Wegen der Scheldung des Tellurs durch schweflige Säure vgl. (II, 799).

Eigenschaften. X-System 3gliedrig. Grundform spitzes Rhomboeder *Fig.* 151; außerdem *Fig.* 153, 135, als zur Tafel verkürzte 6seitige Säule, und auch stumpfes Rhomboeder *Fig.* 141; $r^3 : r^5$ (*Fig.* 141) nach PHILLIPS = $115^\circ 12'$; also $r^3 : r^5$ (*Fig.* 151) = $86^\circ 3'$. Spaltbar nach r und p (*Fig.* 151 u. 153). BREITHAUPT (*Pogg.* 7, 527; *Schw.* 52, 165). [Bei freiwilliger Zersetzung von Tellurkalium hatten sich 6seitige Säulen mit rhomboedrischer Zuspitzung gebildet. *Fig.* 145; $r^3 : r^5 = 71^\circ 51'$. ROSK. L.] Bei der Destillation des Tellurs in Wasser-

stoffgas (II, 795) sublimirt sich ein Theil in glänzenden, platten, elastischen Nadeln BERZELIUS. Das Tellur, nach dem Schmelzen ruhig erstarrend, erhält eine krystallische Oberfläche. BERZELIUS. — Spec. Gew. 6,115 KLAPROTH, 6,1379 MAGNUS, 6,2445 BERZELIUS, 6,343 REICHENSTEIN. — Sehr spröde, leicht zu pulvern. — Zinnweifs, stark metallglänzend. — Erscheint, durch Fällung oder Sublimation im fein vertheilten Zustande erhalten, als braunes Pulver. MAGNUS. Lässt, wenn es aus einer sehr verdünnten Lösung des Hydrotellur-Kali's durch die Luft niedergeschlagen wird, das Licht mit blauer Farbe durch die Flüssigkeit fallen. BERZELIUS. — Schmilzt schwerer als Blei, etwas leichter als Antimon. Zieht sich dann beim Erkalten sehr stark zusammen. Beim langsamen Erkalten bildet sich daher in der Mitte des Metalls eine große Höhlung; bei raschem Erkalten erstarrt die Oberfläche, während das Innere noch flüssig ist, bei dessen Erstarren viele kleine Höhlungen im Innern entstehen, die das spec. Gew. vermindern. BERZELIUS. Das Tellur siedet erst über dem Erweichungspuncte des Glases, und verwandelt sich in einen gelben Dampf von der Farbe des Chlorgases. BERZELIUS. In einer Retorte geglüht, sublimirt es sich im Halse in glänzenden Tropfen. KLAPROTH.

Verbindungen des Tellurs.

Tellur und Sauerstoff.

Es gelang BERZELIUS bis jetzt nicht, ein Telluroxydul = TeO darzustellen. 64 Th. Te mit 80 Th. TeO^2 innig gemengt und verschiedentlich erhitzt, verbanden sich nicht. Einfach-Chlortellur, durch trocknes kohlensaures Natron zersetzt, lieferte ein Gemenge von Tellur und telluriger Säure u. s. w.

[813] **A. Telluroxyd oder tellurige Säure. TeO^2 .**

Findet sich natürlich in kleinen, graugelbweissen Kugeln von faserigem Gefüge. PRYTZ (Pogg. 57, 477).

Bildung. 1. Tellur, an der Luft etwas über den Schmelzpunct erhitzt, verbrennt mit lebhafter, blauer, am Rande grüner Flamme, und verwandelt sich in einen weissen Rauch, welcher nach BERZELIUS und MAGNUS einen schwachen unangenehm säuerlichen, eigenthümlichen, von dem des Selen's verschiedenen Geruch besitzt; und sich an kalte Körper als ein weisses Oxyd anlegt. Der von KLAPROTH hierbei beobachtete Rettiggeruch rührte von beigemischtem Selen her. — 2. Das Tellur wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd und durch erhitztes Vitriolöl unter Freiwerden von schwelliger Säure in Oxyd verwandelt. — Das Tellur zersetzt in der Glühhitze nicht den Wasserdampf. REGNAULT.

Darstellung. 1. Man überlässt die Lösung des Tellurs in Salpetersäure längere Zeit sich selbst; je reiner und concentrirter sie ist, desto schneller setzt sie das Telluroxyd krystallisch ab, höchstens $\frac{1}{2}$ Proc. Salpetersäure beigemengt enthaltend, die beim Erhitzen unter einigem Knistern fortgeht. BERZELIUS. — 2. Man dampft die Lösung des Tellurs in Salpetersäure zur Trockne ab, und glüht gelinde. BERZELIUS. — 3. Man mischt eine kochende Lösung des Zweifachchlortellurs in Salzsäure mit kochendem Wasser, und lässt langsam erkalten. BERZELIUS.

Nach (1) Krystallrinde, aus, unter dem Mikroskop erkennbaren, Oktaedern bestehend, im feuchten Zustande farblos, nach völligem

Trocknen milchweifs. Nach (3) mit blofsen Augen erkennbare Oktaeder. Organische Materie, welche von der tellurigen Säure begierig aufgenommen wird, ertheilt ihr eine gelbe Farbe. Eine solche Säure, in einer Glasröhre erhitzt, schwärzt sich und raucht etwas, und wird dann farblos. Bei jedesmaligem schwächeren Erhitzen gelblich, bei stärkerem citrougelb. Schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer durchsichtigen dunkelgelben Flüssigkeit, welche sich an offener Luft unter schwachem Rauchen verflüchtigt. Erstarrt beim Erkalten, unter einer Wärmeentwicklung, wodurch sie wieder zum schwachen Glühen kommt, zu einer weissen, bei sehr langsamem Abkühlen durchscheinenden, sehr krystallischen Masse, sich leicht vom Tiegel ablösend, mit den Fingern in Krystallstücke zerbrechbar. Einzelne Tropfen erstarren oft zu einem durchsichtigen Glase. Verdampft und sublimirt sich erst bei einer viel höheren Temperatur als das Metall, in Gestalt eines Mehls, ist daher im bedeckten Tiegel ohne besondern Verlust schmelzbar. — Das Pulver röthet feuchtes Lackmuspapier erst nach längerer Zeit; es ist anfangs geschmacklos, zeigt dann einen unangenehmen Metallgeschmack. BERZELIUS.

[814]

			BERZELIUS.	KLAPROTH.
Te	64	80	80,04	83,14
2 O	16	20	19,96	16,86
TeO ²	80	100	100,00	100,00

Wird bei niedriger Temperatur durch Kohle mit einer Art von Verpuffung zersetzt; vor dem Löthrohre auf der Kohle unter Brausen, unter grüner Färbung der Flamme und Verdampfung des meisten Tellurs, wobei sich die Kohle durch das wieder verbrennende Tellur weifs beschlägt. Wird durch Wasserstoffgas langsam und erst bei einer Temperatur reducirt, bei welcher das Tellur verdampft. Ist selenige Säure beigemischt, so setzt sich in der Röhre ein rothes Mehl ab. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Telluroxydhydrat*, oder *Hydrat der tellurigen Säure*. — 1. Man fällt die Lösung des Tellurs in Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. durch Wasser. — 2. Man schmelzt die trockne tellurige Säure mit gleichviel kohlensaurem Kali zusammen, löst das gebildete tellurigsäure Kali in kaltem Wasser, fügt hierzu Salpetersäure, bis sie ganz schwach vorsticht, stellt das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umrühren hin, damit kein tellurigsäures Kali unzersetzt bleibe, und bringt die tellurige Säure aufs Filter. — 3. Man löst die trockne tellurige Säure in Kalilauge und verfährt eben so. — Die auf eine dieser Weisen erhaltene Säure wird mit eiskaltem Wasser gewaschen und an der Luft unter 12° getrocknet. BERZELIUS.

Weisse voluminöse Flocken, nach dem Trocknen erdig, feuchtes Lackmuspapier sogleich röthend, von scharf metallischem Geschmack. — Bei 40°, oft schon bei niedrigerer Temperatur, fällt das Hydrat zu Körnern von trockner telluriger Säure zusammen, so dass sich das noch breiartige Hydrat in ein klares Wasser verwandelt, worin sich Krystallkörner der trocknen Säure befinden. BERZELIUS.

β. Wässrige tellurige Säure. — Die trockne Säure löst sich sehr wenig in Wasser zu einer Lackmus nicht röthenden, geschmacklosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen die Säure als einen feinpulverigen Ueberzug zurücklässt. — Das Hydrat löst sich ziemlich gut in Wasser;

die Lösung röthet Lackmus, schmeckt metallisch; beim Erhitzen über 40° wird sie milchig und verliert ihre Lackmus röthende Wirkung, durch Abscheidung wasserfreier Säure in Gestalt feiner Körner; bei freiwilligem Verdunsten lässt sie wasserfreie Säure nebst wenig Hydrat. BERZELIUS.

b. Mit Säuren, zu *Telluroxydsalzen*. Das wasserfreie Telluroxyd löst sich in den meisten Säuren sehr wenig, nur in Salzsäure reichlicher; das Hydrat löst sich leicht; das schwefel- und salpeter-saure Salz erhält man auch durch Behandeln des Metalls mit der Säure. Die Telluroxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie schmecken widrig metallisch, fast wie Antimonoxysalze, BERZELIUS; [815] sie wirken stark brechennerregend, KÖLREUTER. — Nach dem Glühen mit Kali und Kohle geben sie mit Wasser eine rothe Lösung. BERZELIUS. — Phosphor fällt aus ihnen metallisches Tellur, BERZELIUS; in Weingeist gelöster Phosphor gibt einen weissen, sich langsam schwärzenden Niederschlag, FISCHER. — Schweflige Säure fällt aus den Salzen metallisches Tellur. WEHRLE (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 138). Daher dient wässrige schweflige Säure oder zweifach-schwefligsaures Ammoniak, Kali oder Natron als wichtiges Scheidungsmittel des Tellurs. Damit das Wasser, in welchem die schweflige Säure und ihre Salze gelöst sind, kein basisches Tellursalz fälle, welches dann nicht mehr reducirt wird, muss die Tellurlösung viel freie Salzsäure halten. Ist die Lösung kalt, so bleibt sie nach der Vermischung anfangs wasserhell, wird dann bräunlich und trübt sich dann durch Fällung des Tellurs; ist sie warm, so entsteht sogleich ein bei durchfallendem Lichte blaues, bei auffallendem Lichte graues, trübes Gemisch. Die Fällung erfolgt um so rascher und vollständiger, je concentrirter und wärmer die Lösung. In der Kälte ist die Fällung auch bei überschüssiger schwefliger Säure nicht vollständig, daher beim Erwärmen neue Trübung erfolgt; aber bei längerem Erhitzen an der Luft kann sich nach Verflüchtigung der übrigen schwefligen Säure wieder Tellur durch die Luft oxydiren und lösen; man erhitzt daher zuletzt unter Zusatz von überschüssigem schwefligsauren Kali bis zum Kochen. Hält die Tellurlösung Salpetersäure, so fällt zwar Tellur nieder, löst sich aber unter Stickoxydentwicklung wieder auf; hält die Flüssigkeit selenige Säure, so fällt mit dem Tellur das Selen nieder; auch einige Metalle, welche für sich durch schweflige Säure nicht reducirt und gefällt werden, fallen in Gesellschaft des Tellurs mit nieder; so Gold und Silber vollständig, Wismuth und Kupfer in geringer Menge und in noch geringer Eisen. Das gefällte Tellur muss so ausgewaschen werden, dass das Filter immer mit der Flüssigkeit gefüllt ist, damit sich das Tellur nicht oxydire und in der noch vorhandenen Säure löse. Daher ist es gut, das Durchgelaufene durch Abdampfen zu concentriren, und das etwa wieder gelöste Tellur wieder durch schwefligsaures Ammoniak zu fällen. BERZELIUS. — Zink, Zinn, Antimon, KLAPROTH, Eisen, Kupfer, BERZELIUS, Cadmium, Blei und Quecksilber, FISCHER, fällen das Tellur metallisch. Das Tellur wird meist als schwarzes Pulver gefällt, welches beim Reiben Metallglanz annimmt; aber Blei fällt es deudritsch; die Fällung ist nicht leicht vollständig; zuletzt fällt oft ein basisches Tellursalz nieder, oder eine Verbindung der tellurigen Säure mit dem andern Metalloxyde. FISCHER (*Pogg.* 12, 502). — Auch salzsaures Zinnoxidul und schwefelsaures Eisenoxidul fällen das Tellur metallisch. Ersteres gibt einen schwarzen faserigen Niederschlag, und bei grösserer Verdünnung erst nach einiger Zeit eine braune Färbung, welche bei 1 Th. Telluroxyd auf 60000 Th. Flüssigkeit noch bemerklich ist. Der Eisenvitriol fällt das Tellur nur bei völliger Neutralisation der Tellursalze und einer bestimmten Concentration. FISCHER (*Pogg.* 13, 257.) — Die Auflösungen des Tellurs in unorganischen Säuren (nicht die in Pflanzensäuren) geben, wofern sie nicht sehr viel überschüssige Säure halten, bei stärkerer Verdünnung mit Wasser einen weissen Niederschlag, welcher theils Telluroxydhydrat,

theils ein basisches Salz ist, dem sich durch wiederholtes Waschen mit warmem Wasser die übrige Säure entziehen lässt; die über dem Niederschlag stehende verdünnte Säure hält nur noch wenig Telluroxyd gelöst. — Aetzendes oder einfach- und zweifach-kohlensaures [816] Ammoniak, Kali oder Natron fällen Telluroxydhydrat in dicken weißen Flocken, die sich im Ueberschuss des Alkali's (in kohlensaurem Alkali jedoch erst beim Erwärmen) völlig lösen. — Phosphorsaures Natron gibt einen weißen Niederschlag. — Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak fällt schwarzbraunes Schwefeltellur, im Ueberschuss des Hydrothionalkali's leicht löslich. — Essigsames Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben nach FISCHER einen weißen, Kupferoxyd-Ammoniak einen graublauen Niederschlag. — Galläpfeltinctur gibt isabellgelbe Flocken. — Ohne fällende Wirkung sind: Klee säure und Einfach- und Anderthalb-Cyan-eisenkalium.

c. Mit Salzbasen zu *tellurigsauen Salzen*, *Tellurites*. Die Verbindungen mit den löslichen Alkalien lassen sich unmittelbar auf nassem oder trockenem Wege darstellen. Die wasserfreie tellurige Säure löst sich sehr langsam in wässrigem Ammoniak, leicht in wässrigem Kali und Natron, und nur bei anhaltendem Kochen in wässrigem kohlensauren Natron oder Kali; sie lässt sich aber leicht mit kohlensaurem Kali oder Natron zusammenschmelzen, unter Austreibung der Kohlensäure. Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich leicht in erwärmten wässrigen ätzenden und kohlensauren Alkalien, welche es in 2fach-kohlensaure verwandelt, und aus denen es nur in der Wärme die Kohlensäure austreibt. Die übrigen Salze erhält man theils durch Zusammenschmelzen, theils durch Fällen eines in Wasser gelösten tellurigsauen Alkali's mit einem Salze der schwer löslichen Alkalien, Erden oder schweren Metalloxyde. — In den tellurigsauen Salzen ist 1 At. Basis mit 1, 2 oder 4 At. Säure vereinigt. — Sie sind schmelzbar und gestehen beim Erkalten meistens krystallisch; die 4fach-tellurigsauen Alkalien bilden jedoch ein Glas. — Sie sind farblos, wenn die Basis keine Farbe besitzt; sie schmecken, wenn sie löslich sind, metallisch. — Kohle reducirt in der Glühhitze die meisten, zum Theil unter schwacher Verpuffung, zu Tellurmetall, welches, in einer offenen Röhre geröstet, ein Sublimat von telluriger Säure liefert. Reducirt man sie auf der Kohle vor dem Löthrohr, so ertheilen sie der Löthrohrflamme eine grüne Farbe. — Beim Glühen mit Kalium oder mit kohlensaurem Kali und Kohle erzeugen sie Tellurkalium, welches sich in Wasser mit weinrother Farbe löst. Bei tellurigsauem Zinkoxyd, Silberoxyd und einigen andern gelingt dieses nicht. — Die Salze des Ammoniaks, Kali's und Natrons lösen sich leicht in Wasser, die des Baryts, Strontians und Kalks schwierig, die der Erden und schweren Metalloxyde nicht. Die wässrige Lösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Fast alle tellurigsauen Salze lösen sich in concentrirter Salzsäure, und zwar, ohne beim Erhitzen Chlor zu entwickeln, und die Lösung zeigt die Reactionen der Telluroxydsalze, insoweit als die Gegenwart der stärkeren Basis den Erfolg nicht abändert. BERZELIUS.

[817]

B. *Tellursäure*. TeO^3 .

Bildung. 1. Beim Schmelzen der tellurigen Säure mit salpetersaurem Kali. — 2. Beim Einwirken von Chlor auf tellurigsames Kali.

— 3. In geringer Menge beim Auflösen von Tellur in Salpetersalzsäure. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man schmelzt 1 Th. tellurige Säure mit 1 Th. kohlensaurem Kali (oder Natron), löst in Wasser, und fügt zu der Lösung wenigstens noch 1 Th. Kalihydrat; oder man löst tellurige Säure in ungefähr doppelt so viel Kalilauge, als zur Neutralisation nöthig ist. Durch die auf eine dieser 2 Weisen erhaltene Lösung von basisch tellurigsurem Kali leitet man Chlorgas, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, und die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Man fällt durch einige Tropfen salzsauren Baryt die etwa vorhandene Schwefel- oder Selen-Säure, filtrirt, falls ein Niederschlag erfolgte, übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und fügt so lange salzsauren Baryt hinzu, als tellursaurer Baryt niederfällt. Der im ersten Augenblicke voluminöse Niederschlag muß bald zu Krystallkörnern zusammengehen, die sich schnell setzen; thut er dieses nicht, so hält er tellurigsuren Baryt beigemengt. Man wäscht den Niederschlag, da er etwas löslich ist, mit eiskaltem Wasser. Filtrat und Waschwasser, eingekecht, und mit Ammoniak gemischt, setzt noch etwas tellursauren Baryt ab. Man digerirt entweder 4 Th. des in gelinder Wärme getrockneten Niederschlags mit 1 Th. Vitriolöl und 4 bis 8 Th. Wasser, dampft das Filtrat zuerst im Wasserbade ab, und überläßt es dann zum Krystallisiren dem freiwilligen Verdunsten. Oder, weniger gut: Man löst den tellursauren Baryt in verdünnter Salpetersäure, und fällt den Baryt durch Schwefelsäure, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ab, um die Salpetersäure zu verjagen, löst wieder in Wasser und läßt freiwillig verdunsten. Bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält man die deutlichsten Krystalle. Um die Krystalle von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, werden sie entweder gepulvert und mit Weingeist gewaschen; oder man dampft ihre wässrige Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, läßt den Rückstand noch einige Stunden in dieser Hitze, zieht ihn nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus, welches fast bloß die Schwefelsäure aufnimmt, löst den Rückstand in kochendem Wasser, wobei tellurige Säure zurückbleibt, und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. — Auch kann man aus der mit Chlor behandelten Flüssigkeit durch eine kochende Lösung des Chlorbleis tellursaures Bleioxyd fällen, und dieses nach völligem Auswaschen nach der unter (2) anzugebenden Weise durch Hydrothion zersetzen. BERZELIUS.

2. Man erhitzt ein Gemenge von telluriger Säure und Salpeter unter beständigem Umrühren, bis die anfangs dunkelroth gewordene Masse sich in eine wasserhelle Flüssigkeit [818] verwandelt hat, wobei die Hitze höchstens bis zum Dunkelrothglühen am Boden des Tiegels steigen darf, weil durch höhere Temperatur das erzeugte tellursure Kali wieder in tellurigsures verwandelt wird. Aus der erkalteten und gepulverten Masse zieht man durch kaltes Wasser salpeter-, tellurig- und tellur-saures Kali. Das ungelöst bleibende 2fach-tellursure Kali wird in kochendem Wasser gelöst, durch Ammoniak neutralisirt, und entweder durch salzsauren Baryt oder durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Den tellursauren Baryt behandelt man wie bei (1); das gewaschene tellursure Bleioxyd wird entweder, gleich dem tellursauren Baryt, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; oder, da die Tellursäure

in der Kälte nicht sogleich durch Hydrothion zersetzt wird, so vertheilt man das tellursaure Bleoxyd in Wasser, zersetzt es rasch durch einen Strom von Hydrothiongase, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln danach riecht, entfernt diesen Ueberschuss des Hydrothions schnell durch etwas, im Vorrath gehaltenes, tellursaures Bleoxyd, filtrirt und verdunstet. **BERZELIUS.**

Die auf eine dieser Weisen erhaltene krystallisirte Säure wird durch Erhitzen nicht ganz bis zum Glühen in die wasserfreie verwandelt. Hat man durch zu starkes Erhitzen einen Theil der Tellursäure in tellurige verwandelt, so lässt sich diese durch kalte concentrirte Salzsäure ausziehen. **BERZELIUS.**

Eigenschaften. Pomeranzengelbe Masse, von der Form der Krystalle.

BERZELIUS.			
Te	64	72,73	72,77
30	24	27,27	27,23
TeO ³	88	100,00	100,00

Zersetzungen. Durch eine Hitze, die noch weit unter dem Schmelzpunkte der tellurigen Säure liegt, zerfällt die Tellursäure in Sauerstoffgas und weisse, pulverige tellurige Säure. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Tellursäure nur beim Erhitzen und langsam in Chlorgas und in salzsaures Telluroxyd.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Tellursäurehydrat.* — Durch Erhitzen der krystallisirten Säure bis zu 160°. Die Krystalle liefern unter Beibehaltung ihrer Form eine undurchsichtige, in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten weisse Materie.

BERZELIUS.			
TeO ³	88	90,72	90,74
HO	9	9,23	9,26
HO,TeO ³	97	100,00	100,00

β. Krystallisirte Tellursäure. — Durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung. — Farblose, ziemlich grofse, oft der Länge nach gestreifte, plattgedrückte 6seitige Säulen, mit 4 Flächen sehr stumpf zugespitzt (etwa Fig. 67?), oder, beim Anschiefen aus einer Schwefelsäure haltenden oder einer warmen concentrirten Lösung: sehr kurze 8seitige Säulen. [819] Röthet schwach Lackmus. Schmeckt nicht sauer, sondern metallisch, fast wie salpetersaures Silberoxyd. — Die Krystalle behalten bei 100° ihre 3 At. Wasser zurück; bei 160° verlieren sie 15,6 Proc. (2 At.) und lassen Hydrat; bei stärkerer, nicht zum Glühen gehender Hitze verlieren sie die übrigen 7,9 Proc. (1 At.) Wasser und lassen wasserfreie Säure, welche bei noch stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von 7 Proc. Sauerstoffgas in 69,5 Proc. tellurige Säure übergeht.

BERZELIUS.			
TeO ³	88	76,52	76,5
3HO	27	23,48	23,5
3HO,TeO ³	115	100,00	100,0

γ. Wässrige Tellursäure. — Die wasserfreie Säure löst sich selbst in kochendem Wasser durchaus nicht, und ihr feines Pulver sus-

pendirt sich nur in Wasser zu einer gelblichen Milch: Das Tellursäurehydrat löst sich leicht in heißem, sehr langsam aber vollständig in kaltem Wasser. Die krystallisirte Säure löst sich in kaltem Wasser langsam, aber reichlich. 1 Th. löst sich in 1,63 Th. Wasser von 19,5°, und in kochendem fast nach jedem Verhältnisse. Die Lösung, im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft, gesteht beim Erkalten krystallisch; im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, lässt sie eine milchweiße, nicht krystallische Masse, welche nach dem Erkalten mit Wasser zuerst zu durchscheinenden Flocken zerfällt, und sich dann sehr langsam löst. Die mit Hydrothion gesättigte wässrige Lösung setzt langsam in der Kälte, schneller in der Wärme, Dreifach-Schwefeltellur ab. Aus der gesättigten wässrigen Lösung fällt stärkerer Weingeist einen Theil der Tellursäure.

Mit andern Säuren geht die Tellursäure keine Verbindung ein; die wasserfreie löst sich nicht in kalter Salz- und in heißer Salpeter-Säure.

b. Mit Salzbasen zu *tellursaurigen Salzen*, *Tellurates*. — Die Tellursäure hat eine geringe Affinität zu den Basen. Das Tellursäurehydrat entzieht wässrigen kohlen-sauren Alkalien in der Kälte nur so viel Alkali, dass ein zweifach-saures Salz entsteht. Die wasserfreie Tellursäure löst sich nicht in kochendem Kali, wenn dieses nicht so concentrirt ist, dass es beim Erkalten gesteht. — Es gibt drittel-, zweidrittel-, einfach-, zweifach- und vierfach-tellursaurige Salze. — Sie sind farblos, wenn die Basis nicht gefärbt ist. Die einfach-tellursaurigen Alkalien schmecken ätzend alkalisch; die zweifach-sauren schmecken und reagiren auch noch alkalisch; daneben zeigen sie einen metallischen Geschmack. — Die tellursaurigen Salze werden beim Glühen unter Schmelzung, gelber und brauner Färbung und Entwicklung von Sauerstoffgas in tellurigsaurige Salze verwandelt. — Mehrere 4fach-tellursaurige Alkalien, die im gewässerten Zustande farblos und in Wasser löslich sind, gehen beim Erhitzen nicht bis zum Glühen, unter [820] Wasserverlust in einen gelben, in Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien unlöslichen Zustand über. BERZELIUS nimmt daher 2 isomere Modificationen der Tellursäure an; die unlösliche befindet sich in der wasserfreien Tellursäure und in den eben erwähnten entwässerten gelben Salzen; die lösliche in dem Tellursäurehydrat und in den gewöhnlichen tellursaurigen Salzen. — Viele tellursaurige Salze werden auf der Kohle vor dem Löthrohr, meistens unter schwacher Verpuffung, zu einem Tellurmetall reducirt. Dieses gibt dann, in einer offenen Röhre geröstet, ein Sublimat von telluriger Säure. — Mit Kalium oder mit Kohle und kohlen-saurem Kali geglüht, liefern die meisten eine Masse, die das Wasser durch Mittheilung von Tellurkalium weinroth färbt. — Die meisten Säuren, auch überschüssige Essigsäure, entziehen den Alkalisalzen die Basis; Galläpfeltinctur fällt ihre wässrige Lösung. — Die Auflösung der tellursaurigen Salze in kalter concentrirter Salzsäure ist nicht gelb, und wird nicht durch Wasser gefällt; aber beim Erhitzen entwickelt sie Chlor und wird dadurch gelb und, wenn die Salzsäure nicht zu sehr vorwaltet, durch Wasser fällbar; beim Erwärmen mit schwefliger Säure setzt die saursaurige Lösung Tellur ab. — Die Salze der löslicheren Alkalien lösen sich ziemlich leicht in Wasser, und zwar die 4fach-sauren am wenigsten, so dass wenig Alkali, zu der wässrigen Säure gefügt, einen

Niederschlag bewirkt, der sich in mehr Alkali wieder löst. Die Salze der erdigen Alkalien lösen sich wenig, und zwar die 2 und 4fach-sauren leichter, als die einfach-sauren; die Salze der Erden und schweren Metalloxyde lösen sich fast gar nicht, doch zieht Wasser aus einigen derselben ein saures Salz, unter Zurücklassung eines basischen. Die wässrige Lösung der leichter löslichen Salze gibt mit salzsaurem Baryt einen erst voluminösen, dann körnigen Niederschlag, welcher sich in Salz- oder Salpeter-Säure löst. BERZELIUS.

Die krystallisirte Tellursäure löst sich nicht in absolutem, wenig in wässrigem Weingeist.

Tellur und Wasserstoff.

ITTER (*Gilb.* 29, 148) zeigte, dass, wenn im Kreise der Volta'schen Säule die —Elektricität dem Wasser mittelst Tellurs zugefügt wird, sich an ihm kein Wasserstoffgas entwickelt, indem sich *Tellur-Hydrür* oder *Wasserstofftellur* von stark färbender Wirkung erzeuge. H. DAVY (*Gilb.* 37, 49) fand, dass sich das Wasser in der Nähe des Tellurs purpurn färbt durch Bildung von Hydrotellur, und dass durch den Luftzutritt daraus ein braunes Pulver gefällt wird, welches er als eine Verbindung des Tellurs mit weniger Wasserstoff, oder als Wasserstofftellur betrachtete. Nach MAGNUS (*Pogg.* 17, 521) ist jedoch dieses braune Pulver metallisches Tellur, und es gibt demnach kein Wasserstofftellur. Das braune Pulver fällt auch bei Anwendung von ausgekochtem Wasser nieder, weil sich der am + Pole freiwerdende Sauerstoff darin verbreitet. Hält das Wasser eine Säure, so setzt es kein braunes Pulver ab, weil sich das erzeugte Hydrotellur, welches von sauren Flüssigkeiten minder absorbirbar ist, sogleich als Gas entwickelt. MAGNUS.

[821]

Hydrotellur. HTe.

Hydrotellursäure, Hydrotellurgas, Tellurwasserstoffsäure, Tellurwasserstoffgas, Acide hydrotellurique, Acide tellurhydrique, Gas hydrogène telluré.

Darstellung. Man bringt in eine Gasentwicklungsflasche Tellurkalium, H. DAVY, oder Tellurzink, oder Tellureisen, BERZELIUS, mit wässriger Salzsäure zusammen und fängt das Gas über Quecksilber auf.

Eigenschaften. Farbloses Gas; riecht eigenthümlich unangenehm, dem Hydrothiongase sehr ähnlich. Röthet anfangs Lackmus, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser, entweder, weil das lufthaltige Wasser das Gas zerstört, oder weil es die beigemengte Salzsäure entzieht. H. DAVY. Spec. Gew. 4,489. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 424).

				Maafs.	Spec. Gew.		Maafs.	Spec. Gew.
Te	64	98,46	Tellurdampf?	1	26,6112	=	1/6	4,4352
H	1	1,54	Wasserstoffgas	6	0,4158	=	1	0,0693
HTe	65	100,00	Hydrotellurgas	6	27,0270	=	1	4,5045

Zersetzungen. 1. Das Gas entzündet sich in Berührung mit Luft durch einen flammenden Körper und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Wasser und Telluroxyd. H. DAVY. — 2. Chlorgas schlägt aus dem Gase sogleich Tellur nieder, welches sich bald in Chlortellur verwandelt. H. DAVY. — 3. Erhitztes Zinn entzieht dem Gase das Tellur, Wasserstoffgas von unverändertem Volum lassend. BINEAU. — 4. Das Gas zersetzt sich mit vielen, in Säuren gelösten, schweren Metalloxyden in Wasser und in Tellurmetall. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässriges Hydrotellur.* — Das Wasser verwandelt sich durch Absorption des Hydrotellurgases in eine blassrothe Flüssigkeit, welche, der Luft ausgesetzt, braun wird und metallisches Tellur absetzt. H. DAVY.

b. Mit den löslichen Alkalien zu rothen *Hydrotelluralkalien*, die man auch als gewässerte Telluralkalimetalle betrachten kann. z. B. $\text{KO,HTe} = \text{KTe} + \text{HO}$.

Tellur und Phosphor.

Phosphorsaures Telluroxyd. — Weisses, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

Tellur und Schwefel.

A. *Schwefel-Tellur.* — Beide Stoffe lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Der Schwefel gibt mit wenig Tellur ein gelbrothes, mit mehr ein bei durchfallendem Lichte rothes, bei auffallendem schwarzes, und mit noch mehr Tellur ein undurchsichtiges bleigraues Gemisch. BERZELIUS.

[822] a. *Zweifach-Schwefeltellur.* — *Telluriges Sulfid.* — 1. Man leitet durch ein Telluroxydsalz Hydrothiongas. — 2. Man leitet durch ein wässriges tellurigsaurer Alkali Hydrothiongas, bis es in Zweifach-Schwefeltellurmetall verwandelt ist, und fällt durch eine Säure. — Der nach (1) oder (2) entstehende anfangs flockige, braune, durchscheinende Niederschlag wird bald dunkler, fast schwarz. — 3. Man setzt ein wässriges Zweifach-Schwefeltelluralkalimetall der Luft aus. Hier scheidet sich das Zweifach-Schwefeltellur als eine metallglänzende, nicht krystallische Haut ab. BERZELIUS.

Braunschwarz; erhält unter dem Polirstahl Metalglanz und bleigraue Farbe. Erweicht sich beim Erhitzen, ohne vollständig zu schmelzen, schwillt an, und gesteht beim Erkalten zu einer blasigen, grauen, halbmattglänzenden, leicht zu pulvernden, die Elektrizität nicht leitenden Masse. — In einer Retorte stärker und anhaltend erhitzt, zerfällt es in überdestillirenden Schwefel, der durch wenig Tellur dunkelroth, dann schwarz gefärbt wird, und in zurückbleibendes Tellur, völlig frei von Schwefel. — Ist dem Schwefeltellur ein anderes Schwefelmetall beigemischt, so verliert auch dieses seinen Schwefel, so dass ein Tellurmetall bleibt. Es löst sich langsam, aber vollständig, mit dunkelgelber Farbe, in kochendem Kali oder Natron; nur in frisch gefälltem Zustande löst es sich ein wenig, mit blassgelber Farbe in concentrirtem Ammoniak, welches jedoch das etwa beigemengte Schwefelarsen mit Leichtigkeit auszieht. BERZELIUS.

Te	64	66,67
2S	32	33,33
TeS ²	96	100,00

Das Zweifach-Schwefeltellur bildet mit basischen Schwefelmetallen die *Zweifach-Schwefeltellurmetalle* oder *Sulfotellurite*. Man erhält die Verbindungen der Alkalimetalle und des Magniums am besten, indem man die wässrige Lösung des tellurigsaurer Alkali's mit Hydrothiongas

sättigt. Jedoch fallen, wenn man einfach-tellurigsäures Alkali anwendet, $\frac{2}{3}$ des erzeugten Schwefeltellurs nieder, weil 3 At. eines wässrigen Schwefelalkalimetalls nur 1 At. Zweifach-Schwefeltellur aufzunehmen vermögen. Wenigstens zeigt sich dieses Verhältniss bei der Natriumverbindung, welche $3\text{NaS}, \text{TeS}^2$ ist. Es lässt sich zwar mit den zur Trockne gebrachten Verbindungen mehr Zweifach-Schwefeltellur zusammenschmelzen, doch bleibt dieses beim Auflösen in Wasser wieder zurück. — Aus Zweifach-Hydrothionalkalien treibt das Zweifach-Schwefeltellur das überschüssige Hydrothion erst beim Kochen aus, dieselbe Lösung bildend; die höheren Schwefelungsstufen zersetzt es nur langsam und unvollständig. — Mit tellurigsäurem Alkali gemischt, erhält man diese Verbindungen beim Auflösen des Zweifach-Schwefeltellurs in wässrigem Kali oder Natron. Etwa so: $[9\text{KO} + 5\text{TeS}^2 = 3(\text{KO}, \text{TeO}^2) + 2(3\text{KS}, \text{TeS}^2)]$. — Die Verbindungen der Erd- und schweren - Metalle erhält man durch doppelte Affinität. — Die trocknen [823] Verbindungen der Alkalimetalle sind braungelb, die Krystallwasser haltenden und ihre wässrigen Lösungen blassgelb. Die trocknen Verbindungen der Alkalimetalle lassen sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen, und halten sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich lange; im gelösten Zustande zersetzen sie sich schnell, indem sich das Schwefelalkalimetall in unterschwefligsäures Salz verwandelt, während sich das Zweifach-Schwefeltellur an der Oberfläche der Flüssigkeit als eine graue metallische Haut abscheidet. Sie lösen sich leicht in Wasser, weniger leicht, unter Ausscheidung von Schwefeltellur und mit dunkelgelber Färbung in Weingeist. Säuren fällen aus ihnen das Zweifach-Schwefeltellur. — Die Verbindungen der schweren Metalle, in verschlossenen Gefässen geglüht, zersetzen sich meistens, indem das Schwefeltellur seinen Schwefel verliert, und sich entweder des basischeren Metalls völlig bemächtigt, unter Austreibung sämmtlichen Schwefels, oder eines Theils, so dass entweder blofs Tellurmetall, oder ein Gemenge desselben mit basischem Schwefelmetall bleibt. BERZELIUS.

b. *Dreifach-Schwefeltellur*. — *Tellursulfid*. — Eine verdünnte wässrige Lösung der Tellursäure, mit Hydrothiongas gesättigt, und in einem verschlossenen Glase an einen warmen Ort gestellt, wird unter Beibehaltung der Durchsichtigkeit braun, und setzt unter Entfärbung Dreifach-Schwefeltellur ab, welches die Wandungen als eine schwarz-graue, metallglänzende, leicht in Flittern abzureibende Haut überzieht. — Die Verbindungen desselben mit basischeren Schwefelmetallen, die *Dreifach-Schwefeltellurmetalle* oder *Sulfotellurate* sind nicht genauer untersucht. BERZELIUS.

c. *Vierfach-Schwefeltellur*. — Tellur und Schwefel, zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, liefern eine bleifarbene strahlige Masse. KLAPROTH.

B. *Schwefelsäures Telluroxydul*? — Tellur, mit 100 Vitriolöl übergossen, färbt dieses in der Kälte schön amethystroth; wenig zu der Auflösung gefügtes Wasser zerstört die Farbe, unter Fällung braunschwarzer Flocken von metallischem Tellur. MÜLLER VON REICHENSTEIN, KLAPROTH. — Wasserfreie Schwefelsäure, mit Tellurpulver in eine Röhre eingeschmolzen, gibt blofs an einigen Punkten rothe Färbung, wohl von Feuchtigkeit herrührend, bleibt übrigens auch nach längerer Zeit, auch beim Schmelzen ungefärbt. Wenn aber bei nicht völlig ausgeschlossener Luft die Schwefelsäure

eine Spur Wasser aufnimmt, löst sie das Tellur besonders reichlich mit rother Farbe und unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Lösung hält auf 9,4 Th. Säure 1 Th. Tellur, und lässt hiervon bei Wasserzusatz 0,9 Th. metallisch fallen, während 0,1 Th. als Oxyd gelöst bleibt. — In kaltem rauchendem Vitriolöl löst sich das gepulverte Tellur im Verhältniss von 1 : 48, und noch mit deutlichem Geruch nach schwefliger Säure, auch bei Abhaltung aller Feuchtigkeit der Luft. — In nicht rauchendem Vitriolöl löst sich blofs $\frac{1}{1000}$ Tellur, und ohne merklichen Geruch nach schwefliger Säure. — Mit mäßig erwärmtem bildet das Tellur eine dunklere, mehr violett gefärbte Lösung; die Auflösung geht so lange mit dieser Färbung vor sich, als das Vitriolöl nicht kocht; dann entfärbt sich [824] die Flüssigkeit unter Bildung von schwefelsaurem Telluroxyd. Wahrscheinlich hält die rothe Lösung ein niedrigeres Oxyd des Tellurs; bei Wasserzusatz wird es theils durch die noch vorhandene schweflige Säure zu Metall reducirt; theils zerfällt es in Metall und in gelöst bleibendes Oxyd. N. W. FISCHER (Pogg. 12, 153; 15, 77; 16, 118). — Die rothe Lösung hält sich in verschlossenen Gefäßen lange Zeit unverändert; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und entfärbt sich, indem sich das Tellur auf Kosten der Schwefelsäure in Oxyd verwandelt, sie riecht daher an der Luft beständig nach schwefliger Säure; aber beim Auflösen des Metalls in Vitriolöl entwickelt sich kein Geruch nach schwefliger Säure, und die rothe Lösung hält daher metallisches Tellur in Verbindung mit Schwefelsäure, entsprechend der Auflösung des Schwefels und Selen in Schwefelsäure. MAGNUS (Pogg. 10, 491). — Für die Ansicht von MAGNUS spricht die rothe Farbe der Lösung, welche mit der des wässrigen Tellurkaliums übereinkommt. BERZELIUS.

C. *Schwefelsaures Telluroxyd.* — a. *Basisch.* — Man erhitzt das trockne Salz b in einer Retorte, bis ein Theil der Schwefelsäure entwichen ist; es bleibt ein leicht flüssiger, während des Schmelzens gelber, nach dem Erkalten wasserheller, glasähnlicher Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen im offenen Tiegel alle Schwefelsäure verliert, geschmolzenes Telluroxyd lassend, welches zu einer krystallischen undurchsichtigen Masse erstarrt. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Tellurpulver, mit Vitriolöl zu einem dünnen Brei gemacht, liefert beim Erhitzen eine purpurrothe Masse, welche sich erst, wenn nichts Flüssiges mehr übrig ist, unter Entwicklung schwefliger Säure entfärbt. Nach Verjagung des überschüssigen Vitriolöls bleibt eine weisse, erdige Masse, von erst trocknendem, dann metallischem Geschmack. Sie lässt beim Glühen unter Schmelzung erst Salz a, dann Telluroxyd. Sie wird durch Wasser in Telluroxyd und in verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die sehr wenig Oxyd aufgelöst enthält. Sie löst sich in warmer Salz- oder Salpeter-Säure, und scheidet sich daraus, wenn die Lösung gesättigt ist, beim Erkalten in Körnern ab. BERZELIUS. Löst man 1 At. Tellurpulver in 1 At. Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt ist, in der Wärme, unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten viel wasserfreie tellurige Säure ab, und die davon abgegangene Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure periglänzende Schuppen des zweifach-sauren Salzes. BERZELIUS.

Erhitzt man Tellur mit überschüssigem Vitriolöl, bis beim Kochen die rothe Lösung entfärbt ist, so fällt beim Erkalten ein leicht in Wasser lösliches Salz nieder. Die darüber stehende Flüssigkeit löst langsam Tellur mit rother Farbe und wird auch nach längerer Zeit durch ein Zinkstäbchen ein wenig geröthet. FISCHER. — Das Tellur löst sich in Vitriolöl, das mit 2 bis 3 Wasser, und mit etwas Salpetersäure vermischt ist, zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die durch eine grössere Menge Wassers nicht zersetzt wird. KLAPROTH.

Tellur und Selen.

Selen-Tellur. — Beide Stoffe sind nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzbar. Sie vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu

einer eisenschwarzen, spröden Masse von [825] krystallischem Bruche, welche schon unter der Glühhitze in dünnen Fluss kommt, und in höherer Temperatur kocht und, bei abgehaltener Luft, unzersetzt verdampft, während sie sich an der Luft leicht zu durchsichtigen Tropfen, welche selenigsaures Telluroxyd zu sein scheinen, oxydirt. BERZELIUS.

Tellur und Iod.

Tellur und Iod vereinigen sich nach jedem Verhältnisse.

A. *Iodtellur mit geringem Iodgehalt.* Durch Erhitzen von b, oder durch Zusammenschmelzen von viel Tellur mit wenig Iod erhält man eine metallische Masse. BERZELIUS.

B. *Einfach-Iodtellur.* — *Telluriodür.* — TeJ . — Man erhitzt in einem Destillirapparat ein gepulvertes Gemenge von 1 At. Tellur und etwas mehr als 1 At. Iod sehr gelinde. Während das überschüssige Iod weiter geht, sublimirt sich das Einfach-Iodtellur in schwarzen, etwas metallglänzenden, krystallischen Flocken, leicht schmelz- und verdampfbare, und nach dem Schmelzen von nicht krystallischem Bruche. — Bei raschem Erhitzen geht es unter Verlust von Iod in A über. Bei der Digestion mit wässriger Salzsäure oder Ammoniak lässt es zuletzt metallisches Tellur. Von Wasser, selbst kochendem, wird es nicht angegriffen. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Iodtellur.* — *Telluriodid.* — Man digerirt fein gepulvertes Telluroxydhydrat in einer bedeckten Flasche längere Zeit mit überschüssigem wässrigen Hydriod. Das Telluroxyd verwandelt sich in zusammenbackendes, dunkelgraues Zweifach-Iodtellur. Hiervon löst sich eine kleine Menge in dem überschüssigen Hydriod mit dunkelbrauner Farbe, und kann daraus durch Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl und gebranntem Kalk, welcher das Hydriod und überschüssige Iod aufnimmt, in eisengrauen Säulen erhalten werden. Digerirt man längere Zeit Tellurpulver mit Iod und Wasser, so enthält die vom Ungelösten abgessene dunkelbraune Flüssigkeit nur wenig Zweifach-Iodtellur in überschüssigem Iod gelöst; beim Abdampfen wird sie unter Iodverlust immer blasser, und lässt schwarzes Zweifach-Iodtellur.

Feine, fast schwarze Körner, oder eisengraue Säulen.

Te	64	20,25
2J	252	79,75
TeJ_2	316	100,00

Das Zweifach-Iodtellur schmilzt beim Erhitzen, und entwickelt beim Kochen zuerst reines, dann immer tellurreicheres Iod, bis die Verbindung A zurückbleibt. — Durch Wasser wird es zersetzt in tellurigsaureres Zweifach-Iodtellur, welches die Gestalt des angewandten Zweifach-Iodtellurs behält, und in wässriges Hydriod, welches wenig Zweifach-Iodtellur gelöst enthält. BERZELIUS. Kaltes Wasser wirkt wenig zersetzend und bleibt farblos, nimmt jedoch etwas Hydriod auf; kochendes färbt sich dunkelbraun; nach völligem Auskochen lassen 100 Th. Zweifach-Iodtellur 36,5 Th. tellurigsaureres Zweifach-Iodtellur. Die braune Lösung entwickelt [826] beim Verdunsten Hydriod und Iod, und lässt das gelöste Zweifach-Iodtellur zurück. BERZELIUS. $[3\text{TeJ}_2 + 4\text{HO} = \text{TeJ}_2, 2\text{TeO}_2 + 4\text{HJ}]$. Hiernach müssten 3 At. $\text{TeJ}_2 = 948$ Th., während sich $\frac{2}{3}$ seines Iods als Hydriod lösen, 1 At. $\text{TeJ}_2, 2\text{TeO}_2 = 376$ Th. liefern. $948 : 376 = 100 : 39,66$; also müssten 100 Th. Zweifach-Iodtellur 39,66 Th. tellurigsaureres Zweifach-Iodtellur geben; da sich aber eine geringe Menge des Zweifach-Iodtellurs in dem wässrigen Hydriod löst, so erhält man bloß 36,5.] — Das Zweifach-Iodtellur löst sich in Weingeist, aber selbst in absolutem mit theilweiser Zersetzung. BERZELIUS.

Das Zweifach-Iodtellur vereinigt sich mit andern Iodmetallen, besonders mit denen der Alkalien. Man erhält diese *Zweifach-Iodtellur-metalle*, indem man die Lösung des Zweifach-Iodtellurs in concentrirtem Hydriod genau mit Alkali sättigt oder mit einem Hydriod-Alkali mischt und das Gemisch freiwillig verdunsten lässt. Dagegen löst sich das feste Zweifach-Iodtellur nur schwierig in wässrigen Hydriod-Alkalien. Eisengraue glänzende Krystalle, deren braune Lösung in wenig Wasser durch mehr Wasser nur schwach gefällt wird. BERZELIUS.

D. *Tellurisaures Zweifach-Iodtellur*. — Man kocht das Zweifach-Iodtellur mit erneuerten Mengen von Wasser aus. — Blassgrau-braun, sehr schwer. — Schmilzt beim Erhitzen schwierig, gibt Spuren von Wasser, dann Iod, dem sehr wenig Tellur beigemischt ist, und zuletzt bei heftigem Glühen metallisches Tellur, in Tropfen sublimirt. Durch Wasser nicht zersetzbar. BERZELIUS.

E. *Hydriod-Zweifach-Iodtellur*. — Concentrirtes Hydriod, mit Zweifach-Iodtellur gesättigt, und im Vacuum über Vitriolöl und gelöschtem Kalk verdunstet, liefert lange, rechtwinklig-4seitige, metallglänzende Säulen. Diese, in eine Glasröhre eingeschmolzen, schmelzen in der Wärme der Hand zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. In einem offenen Gefäße schmelzen sie nicht bei 50 bis 60°, sondern geben einen braunen Rauch von, an der Luft zersetztem Hydriod, und lassen Zweifach-Iodtellur von der Form der Krystalle, aber matt und poros. Wasser zersetzt die Krystalle in niederfallendes Zweifach-Iodtellur und in verdünntes Hydriod, welches etwas Iodtellur mit brauner Farbe gelöst behält. BERZELIUS.

F. *Dreifach-Iodtellur oder Hydriod-Tellursäure*. — Wässrige Tellursäure gibt mit wässrigem Hydriod ein auch beim Vorwalten der erstern klares braunes Gemisch. Dasselbe setzt beim freiwilligen Verdunsten Zweifach-Iodtellur ab, während am Rande des Gefäßes die überschüssige Tellursäure farblos anschießt. Es ist also beim Verdunsten $\frac{1}{3}$ des Iods entwichen. Mischt man Tellursäure und Hydriod in möglichst gesättigten Lösungen, so fällt sogleich Zweifach-Iodtellur als schwarzes Pulver nieder. BERZELIUS.

[827] G. *Iodtellur mit überschüssigem Iod*. — Man schmelzt Iod in einer Glasröhre, lässt ein Stück Tellur hineinfallen, schüttelt einige Augenblicke und gießt das mit Tellur beladene Iod vom ungelösten Tellur ab. — Löst sich sehr langsam und spärlich, aber mit sehr dunkelbrauner Farbe in Wasser. Die Lösung entfärbt sich mit schwefligsaurem Ammoniak, und lässt bei Zusatz von Salzsäure metallisches Tellur fallen. BERZELIUS.

Tellur und Brom.

Brom und Tellur verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung.

A. *Bromtellur mit überschüssigem Tellur*. — Das Zweifach-Bromtellur lässt sich mit Tellur nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen.

B. *Einfach-Bromtellur. Tellurbromür. TeBr*. — Geht bei der Destillation eines, überschüssiges Tellur haltenden, Gemisches als

ein violetter Dampf über, welcher sich zu feinen schwarzen Krystallnadeln verdichtet, leicht schmelzbar, nach dem Erstarren ohne besondern Glanz und von nicht krystallischem Bruche; durch Wasser zersetzbar. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Bromtellur*. — *Tellurbromid*. — Man bringt in eine mit Eis abgekühlte, unten zugeschmolzene Glasröhre Brom und dazu, unter öfterem Umrühren, nicht überschüssiges, gepulvertes Tellur, und verdunstet das überschüssige Brom im Wasserbade. — Rothgelbe Masse, bei schwacher Wärme zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit schmelzend, welche beim Erkalten krystallisch gesteht; verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in einen gelben Dampf, welcher sich theils als gelbes Mehl, theils in blassgelben Krystallnadeln sublimirt.

Te	64	28,99
2 Br	156,8	71,01
TeBr ²	220,8	100,00

Gewässertes Zweifach-Bromtellur oder *Zweifach-Hydrobrom-Telluroxyd*. — Das Zweifach-Bromtellur zieht an der Luft sehr langsam Feuchtigkeit an, und löst sich in sehr wenig Wasser ohne Zersetzung. Die gelbe Lösung, über Vitriolöl bis zur Syrupdicke abgedampft, lässt dunkelrubinrothe rhombische Tafeln, welche bei weiterem Eintrocknen unter Verlust ihres Wassers gelb und erdartig werden, und welche an der Luft äusserst schnell zerfließen. — Durch eine grössere Menge von Wasser zerfällt die gelbe Lösung in niederfallendes tellurigsaureres Zweifach-Bromtellur und in farbloses verdünntes Hydrobrom, welches ein wenig Zweifach-Bromtellur gelöst behält.

Das Zweifach-Bromtellur bildet mit Bromalkalimetallen zinnoberrothe *Zweifach-Bromtellurmetalle*.

[828] D. *Tellurigsaureres Zweifach-Bromtellur*. — Zersetzt man Zweifach-Bromtellur durch kochendes Wasser und lässt erkalten, so krystallisirt eine gelbliche körnige Verbindung, welche beim Erhitzen, ohne aufzuschwellen, das meiste Zweifach-Bromtellur entwickelt, und nach dem Erkalten eine gelbe Krystallmasse lässt. Diese verwandelt sich nur bei sehr langem Glühen in reine tellurige Säure. — Die mit Wasser bis zur Entfärbung erhitzte wässrige Lösung von Zweifach-Bromtellur, auf dem Wasserbade verdunstet, lässt mit den letzten Mengen des Wassers Hydrobrom entweichen, und liefert einen nicht zerfließlichen rothgelben Firniss, der durch die kleinste Menge Wasser milchweiss wird. Mehr Wasser entzieht der Verbindung das Brom. BERZELIUS.

Tellur und Chlor.

A. *Chlortellur mit überschüssigem Tellur*. — Einfach-Chlortellur lässt sich mit Tellur nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Ein solches Gemisch, in einer Retorte geglüht, lässt zuerst Einfach-Chlortellur übergehen, dann metallische Tropfen einer tellurreicheren Verbindung, und lässt einen dem Tellur ähnlichen Rückstand, aber leichter zu pulvern, und feuchtes Lackmuspapier röthend, vom noch anhängenden Chlor durch Schmelzen in Wasserstoffgas oder durch

Kochen des Pulvers mit etwas Salzsäure, dann mit Wasser zu befreien. BERZELIUS.

B. *Einfach-Chlortellur*. — 1. Man leitet über stark erhitztes Tellur oder natürliches Tellursilber einen schwachen Strom von Chlorgas und befreit das überdestillirte Einfach-Chlortellur vom beigemischten Zweifach-Chlortellur durch theilweise Destillation, da ersteres flüchtiger ist, oder, weniger vollständig, durch Destillation über Tellurpulver. H. ROSE (*Pogg.* 21, 443). — 2. Man mengt Zweifach-Chlortellur mit gleichviel Tellurpulver und destillirt das Einfach-Chlortellur über. BERZELIUS. — Schwarzer, nicht krystallischer Körper, von erdigem Bruch und gelbgrünem Pulver, leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzbar, flüchtiger als C. Sein Dampf ist wie der des Iods gefärbt, nur blasser, H. ROSE; er ist purpurn, doch zieht sich die Farbe, wenn alle Luft aus dem Gefäße getrieben ist, mehr ins Gelbe. BERZELIUS. Raucht nicht an der Luft. H. ROSE.

H. ROSE.			
Te	64	64,38	
Cl	35,4	35,62	37,04 bis 37,77
TeCl	99,4	100,00	

Wird an der Luft feucht und umgibt sich mit einem klaren Tropfen, der durch mehr Wasser milchig wird. Gibt mit mehr Wasser eine graue Flüssigkeit, indem sich tellurige Säure und metallisches Tellur zugleich ausscheiden; setzt, [829] mit wässriger Schwefel- oder Salz-Säure behandelt, welche die tellurige Säure gelöst behalten, bloß Tellur ab, in feinen Krystallen, 32,04 Proc., also die Hälfte des Tellurs betragend. H. ROSE. [$2\text{TeCl} + 2\text{H}_2\text{O} + x\text{SO}_3 = \text{Te} + (\text{TeO}_2, 2\text{HCl}, x\text{SO}_3)$.] Auch beim Zusammenreiben des Einfach-Chlortellurs mit trockenem Kalk oder trockenem kohlensauren Natron scheidet sich ein Gemenge von Tellur und telluriger Säure ab. BERZELIUS. — Das Einfach-Chlortellur ist mit Salmiak verbindbar.

Einfach- und Zweifach-Chlortellur lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; waltet ersteres vor, so ist die Verbindung schwarz, und im Fluss undurchsichtig; beträgt es wenig, so ist sie gelblich und im geschmolzenen Zustande dunkelroth. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Chlortellur*. — Das Tellur verbrennt im Chlorgase mit weißem Lichte zu weißem, leicht schmelz- und verdampf-baren Chlortellur. H. DAVY. In der Kälte wirkt das Chlorgas nicht auf Tellurpulver, aber in gelinder Wärme unter Feuerentwicklung; das noch unverbundene Tellur löst sich im erzeugten Chlortellur zu einer schwarzen dicken Flüssigkeit auf, welche fortfährt, Chlor zu absorbiren, wobei sie durchsichtig und dunkelroth, und zuletzt dunkelgelb wird; beim Erkalten färbt sie sich citrongelb und geseht dann zu einer weißen Masse. Gelbe Färbung nach dem Erstarren zeigt einen Rückhalt von Einfach-Chlortellur an. BERZELIUS. — Schneeweiß, von krystallischem Gefüge, schmilzt leicht zu einer gelben, nahe beim Siedpunkte dunkelrothen Flüssigkeit; kocht in starker Hitze unter Aufspritzen, und verwandelt sich in einen dunkelgelben Dampf, der sich in kalter, trockner Luft zu einem weißen, nicht krystallischen Mehl verdichtet.

Te	64	47,47
2Cl	70,8	52,53
TeCl ²	134,8	100,00

Die geringste Menge organischer Materie färbt das Zweifach-Chlortellur beim Schmelzen gelb, durch Bildung von Einfach-Chlortellur, welche dann bei stärkerem Erhitzen in violetten Dämpfen entweicht. Das Zweifach-Chlortellur zerfließt an der Luft, schneller als Chlorcalcium, zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die allmählig milchig wird, und unter Verdunstung von Salzsäure zu weißem tellurigsäuren Zweifach-Chlortellur austrocknet. Gibt mit kochendem Wasser eine klare Lösung, welche beim langsamen Erkalten größere Krystalle von telluriger Säure absetzt, mit kleinern von tellurigsäurem Chlortellur gemengt. — Verbindet sich mit den Chlormetallen der Alkalien zu *Zweifach-Chlortellurmetallen*. BERZELIUS.

D. *Tellurigsäures Zweifach-Chlortellur*. — *Basisches Tellurchlorid*. — a. Scheidet sich ab bei der Zersetzung von Zweifach-Chlortellur durch kaltes Wasser. Lässt sich durch [830] anhaltendes Waschen von allem Chlortellur befreien, so dass reine tellurige Säure bleibt. — b. Schiefst aus der Auflösung desselben in kochendem Wasser neben telluriger Säure an. Diese Krystalle entwickeln beim Erhitzen unter starkem Zerknistern und Aufschwellen Zweifach-Chlortellur, geben dann wenig krystallisches Sublimat, welches ebenfalls tellurigsäures Zweifach-Chlortellur ist, und lassen tellurige Säure, die auch nach langem Glühen noch Chlortellur enthält, daher in erstarrtem Zustande durchsichtig und viel leichter schmelzbar ist, als reine tellurige Säure. — c. Bleibt beim Aussetzen des Zweifach-Chlortellurs an die Luft, bis es zerfließen und wieder eingetrocknet ist, zurück. — d. Beim Verdunsten einer Lösung der tellurigen Säure im Wasserbade bleibt ein blassgelber, durchsichtiger Rückstand, sehr langsam zerfließend, und dabei sogleich milchweiß werdend. BERZELIUS. — Diese Verbindungen a bis c halten tellurige Säure und Zweifach-Chlortellur nach verschiedenen Verhältnissen. Die Berechnungen derselben (*Pogg.* 32, 612—613) bedürfen einer Revision, weil dabei TeCl und nicht TeCl^2 in den Verbindungen vorausgesetzt wurde.

E. *Salzsaures Zweifach-Chlortellur* oder *saures salzsaures Telluroxyd*. — 1. Man löst Zweifach-Chlortellur oder Telluroxyd in wässriger Salzsäure. — 2. Man löst Tellur in Salpetersalzsäure. — Die satt gelbe Lösung, auf dem Wasserbade verdunstend, lässt tellurigsäures Zweifach-Chlortellur (s. o.). BERZELIUS. Wenn die Lösung keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure hält, so fällt Wasser aus ihr tellurigsäures Zweifach-Chlortellur; ein Ueberschuss von Wasser löst den Niederschlag nach FISCHER nur in dem Falle wieder auf, dass die Lösung reicher an Salzsäure ist.

F. *Salzsaure Tellursäure*. — Die Lösung der Tellursäure in concentrirter Salzsäure lässt bei freiwilligem Verdunsten alle Salzsäure entweichen, so dass reine Tellursäure bleibt. BERZELIUS.

Tellur und Fluor.

A. *Zweifach-Fluortellur*. — Sublimirt sich beim Erhitzen der Verbindung B. Durchsichtig, in der Kälte fest, in der Wärme weich oder halbflüssig, zerfließt sehr schnell an der Luft, lässt beim Zusatz von mehr Wasser tellurige Säure fallen.

B. *Tellurigsäures Zweifach-Fluortellur*. — a. Die Lösung der

tellurigen Säure in wässriger Flusssäure wird auf dem Wasserbade bis zum wasserhellen Syrup abgedampft, dieser gesteht beim Erkalten zu einer milchweißen, aus Würzchen bestehenden Masse. Erhitzt man dieselbe in einem Platintiegel, auf dessen Oeffnung ein größerer mit Wasser und Eis gesetzt ist, so schmilzt sie, entwickelt Wasser, hierauf etwas Flusssäure, und gibt dann ein Sublimat von Fluortellur. — b. Nach dem Glühen der Masse bleibt eine an [831] telluriger Säure reichere Verbindung derselben Art, welche zu einer krystallisch körnigen Masse erstarrt, und sowohl an kochendes Wasser Flusssäure abtritt, als auch dieselbe mit Vitriolöl entwickelt. **BERZELIUS.**

Tellur und Stickstoff.

A. *Salpetersaurer Telluroxyd.* — Das Metall löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser nicht zersetzt wird. **KLAPROTH.** Wasser fällt aus der Lösung das Hydrat der tellurigen Säure in weißen Flocken. — Die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, oder $\frac{1}{4}$ Stunde lang erwärmt, setzt wasserfreie tellurige Säure in Krystallkörnern ab, so dass die Lösung nur noch wenig Tellur enthält, und nicht mehr durch Wasser gefällt wird. — Dampft man die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, so bleibt reines wasserfreies Telluroxyd, welches bei stärkerem Erhitzen nur noch $\frac{1}{2}$ Proc. verliert. Ueberlässt man sie einige Zeit sich selbst, so setzt sie alles Telluroxyd in wasserfreiem unlöslichen Zustande ab, und ist dann nicht mehr durch Wasser fällbar. **BERZELIUS.**

B. *Zweifach-Hydrotellur-Ammoniak.* — Ammoniakgas, mit überschüssigem Hydrotellurgas gemengt, verdichtet sich zu weißen Krystallblättchen, welche sich bei 80° in Dampf von 1,32 spec. Gew. verwandeln. **BINEAU** (*Ann. Chim. Phys.* 67, 231; 68, 438). Bei **BINEAU's** Berechnung des spec. Gewichts des Dampfes scheint ein Irrthum ohzuwalten.

C. *Tellurigsaurer Ammoniak.* — a. *Einfach?* — Die trockne Säure löst sich sehr langsam, das Hydrat löst sich fast augenblicklich in wässrigem Ammoniak. Aus der Lösung lässt sich das einfach-saure Salz nicht in festem Zustande erhalten; beim Verdunsten in gelinder Wärme verliert sie Ammoniak, und lässt weiße Krystallkörner, 92,40 tellurige Säure, 7,19 Wasser und nur 0,41 Ammoniak haltend. Salmiak gibt mit der Lösung einen flockigen Niederschlag, wie es scheint, vom Salz b (im Ueberschuss von Ammoniak löslich, und dann bei Salmiakzusatz nicht wieder erscheinend), nach dem Waschen mit Weingeist nicht mehr in Wasser löslich.

b. *Vierfach.* — 1. Die Lösung des Hydrats der tellurigen Säure oder des Zweifach-Chlortellurs in warmem wässrigen kohlensauren Ammoniak, noch warm mit etwas Salmiak versetzt, gibt allmählig einen weißen, undurchsichtigen, schweren, körnigen Niederschlag. — 2. Hierauf fällt Weingeist noch dasselbe Salz. Es zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Wasser und tellurige Säure. **BERZELIUS.**

[832]

	Bei 60° getrocknet.		BERZELIUS.	
			(1)	(2)
NH	17	4,45		
4TeO ²	320	83,77	83,1	83,87
5HO	45	11,78		
NH ⁴ O,4TeO ² + 4Aq	382	100,00		

D. Tellursaures Ammoniak. — **a. Einfach.** — 1. Kaltes wässriges Ammoniak bildet mit gepulvertem Tellursäurehydrat ein weißes klebriges Magma, welches sich beim Kochen löst; die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt, unter allmäliger Klärung, weiße Flocken und Körner ab. Das noch gelöst Gebliebene lässt sich durch Salmiak fällen, und der Rest durch Weingeist. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist, welcher jedoch, sobald der Salmiak gewegewaschen ist, etwas lösend wirkt. — 2. Aus einem in der Siedhitze bereiteten wässrigen Gemisch von einfach-tellursauem Kali, Salmiak und etwas Ammoniak schießt beim Erkalten das einfach-tellursäure Ammoniak als eine körnige Krystallrinde an. — Das Salz (1) ist nach dem Trocknen weiß, beinahe erdig; löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schnell in kochendem. **BERZELIUS.**

b. Zweifach. — Man fällt die gesättigte Lösung des zweifach-tellursauen Natrons durch Salmiak. Die Lösung des zweifach-tellursauen Kali's gibt keinen Niederschlag, weil es weniger in Wasser löslich ist. Der Niederschlag backt als eine klebrige Masse an das Glas. Er löst sich schwer in Wasser; beim Kochen mit Wasser in offenen Gefäßen verliert er Ammoniak; in verschlossenen mit Wasser erhitzt, schmilzt er theils zu einer weißen, beim Erkalten erstarrenden Masse, theils löst er sich im Wasser, und schießt daraus beim Erkalten in feinen Körnern an. **BERZELIUS.**

c. Vierfach. — 1. Man fällt die Lösung des vierfach-tellursauen Natrons durch Salmiak; Weingeist vermehrt dann noch bedeutend den Niederschlag; der dann mit Weingeist gewaschen wird. Das Salz ist flockig. Es schmilzt beim Erhitzen unvollständig, und bläht sich unter Verlust von Wasser auf. Es löst sich nur wenig in Wasser. — 2. Lässt man die Lösung des einfach-sauren Salzes freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt vierfach-saures als eine gummi-ähnliche Haut, die beim Befeuchten mit Wasser milchweiß wird, und sich wenig in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser löst, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen, und die sich beim vorsichtigen Erhitzen gelb färbt. **BERZELIUS.**

E. Zweifach-Schwefeltellurammonium oder Zweifach-Schwefeltellur-Hydrothionammoniak — $3\text{NH}_4\text{S}_2\text{TeS}_2$. — Wässriges tellurigsäures Ammoniak, mit Hydrothiongas gesättigt und im Vacuum über Pottasche verdunstet, liefert blassgelbe 4seitige Säulen, an der Luft Hydrothionammoniak [833] verlierend. Auch im Vacuum verliert die Lösung so lange Hydrothionammoniak, bis der Raum mit dessen Dampf gesättigt ist. **BERZELIUS.**

In **BERZELIUS'** Lehrbuch wird dieses Salz, so wie die ihm entsprechenden, so benannt und bezeichnet, wie wenn es nicht TeS_2 , sondern TeS^3 enthielte; dieses steht jedoch mit der Originalabhandlung (*Pogg.* 8, 411) und selbst mit **BERZELIUS** Lehrb. (4, 58 u. 59) in Widerspruch.

F. Zweifach-Iodtellurammonium oder Zweifach-Iodtellur-Hydriodammoniak. — Die Lösung des Zweifach-Iodtellurs in wässrigem Hydriod, mit Ammoniak gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, liefert stahlgraue, oft hemitropische Oktaeder und Oktaedersegmente, in Wasser und absolutem Weingeist löslich. **BERZELIUS.**

G. Einfach-Chlortellurammonium oder Einfach-Chlortellur-

Salmiak. — *Ammonium-Tellurchlorür.* — Man sublimirt ein Gemenge von Salmiak und einem tellurigsaurer fixen Alkali. Zuerst entwickelt sich Ammoniak und Wasser [und Stickgas?], dann bildet sich ein schwarzes Sublimat von gelblichem, strahligen Bruche und grüngelbem Pulver. Das Sublimat, mit sehr wenig Wasser übergossen, wird zuerst weiß, durch Ausscheidung telluriger Säure; diese löst sich dann, besonders beim Erwärmen, völlig, and lässt metallisches Tellur, noch von der strahligen Textur des Sublimats. Durch mehr Wasser wird ein Gemenge von Metall und telluriger Säure abgeschieden, durch Salzsäure scheidbar; das Wasser hält das folgende Salz nebst freiem Salmiak gelöst. BERZELIUS.

G. Zweifach-Chlortellurammonium oder Zweifach-Chlortellur-Salmiak. — *Ammonium-Tellurchlorid.* — Die wässrige Lösung des Zweifach-Chlortellurs, mit Salmiak versetzt, liefert citrongelbe, oft hemitropische Oktaeder und Oktaedersegmente, in wenig Wasser, ohne Zersetzung, zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, durch mehr Wasser und durch absoluten Weingeist zersetzbar. BERZELIUS.

Tellur und Kalium.

A. Tellur-Kalium. — 1. Tellur, im Kreise einer 1000paarigen Volta'schen Säule die — Electricität im Kalihydrat überführend, bildet unter starker Wärmeentwicklung mit dem sich ausscheidenden Kalium Tellurkalium. — 2. Tellur mit Kalium in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Retorte erhitzt, vereinigt sich unter der heftigsten Feuerentwicklung. — 3. 10 Th. Telluroxyd, 2 Kalihydrat und 1 Kohle in einer Glasretorte nicht bis zum Rothglühen erhitzt, bilden unter Entwicklung von Feuer und kohlen-saurem Gas Tellurkalium. — Die Legirung, welche man durch Erhitzen von Kali-haltendem Telluroxyd mit Kohle erhält, und die am wenigsten Kalium hält, ist stahlgrau, brüchig, und viel leichter schmelzbar, [834] als reines Tellur. Das nach (1) erhaltene Tellurkalium hat die Farbe des Nickels; das nach (2) erhaltene ist dunkelkupferfarbig, spröde, von krystallischem Bruche, und schmilzt nicht unter der Rothglühhitze. H. DAVY.

Wässriges Tellurkalium oder Hydrotellur-Kali. — Das Tellurkalium löst sich in Wasser mit Purpurfarbe, und zwar das nach (1) und das durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen der beiden Metalle erhaltene, ohne Entwicklung von Wasserstoffgas. Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Absatz sämmtlichen Tellurs in feinen metallglänzenden Schuppen, und entwickelt mit Säuren Hydrotellurgas. H. DAVY. — Das Tellur löst sich in kochendem sehr concentrirten Kali zu tellurigsaurer und zu Hydrotellur-Kali (oder Tellurkalium) auf. Aus der purpurrothen Lösung fällt jedoch sowohl beim Erkalten, als beim Verdünnen mit Wasser alles Tellur wieder als ein graues, metallisches Pulver nieder. Eben so treibt Tellurpulver beim Erhitzen mit trockenem kohlen-sauren Kali die Kohlensäure aus, unter Bildung von Tellurkalium und tellursaurer Kali; aber Wasser scheidet wieder alles Tellur aus, unter Aufnahme von Aetzkali. BERZELIUS (*Schw.* 34, 29).

B. Tellurigsaurer Kali. — a. *Einfach.* — 1 At. tellurige Säure treibt beim Schmelzen mit überschüssigem kohlen-sauren Kali 1 At. Kohlensäure aus. — 1 At. Säure mit 1 At. kohlen-sauren Kali langsam erhitzt, schmilzt beim Glühen und gesteht beim Erkalten zu einer weissen,

aus größern Krystallen bestehenden, Blätterdurchgänge zeigenden Masse. Dieselbe reagirt alkalisch und schmeckt ätzend. Sie löst sich langsam in kaltem, schneller in warmem Wasser; die Lösung, in Kohlensäurefreier Luft über Vitriolöl verdunstet, erhält Syrupdicke und erstarrt dann völlig zu einer körnigen, nicht zerfließlichen Masse. Die Lösung tritt an die Kohlensäure der Luft die Hälfte ihres Kali's ab, so dass 2fach-tellurigsaureres Kali entsteht. **BERZELIUS.**

b. *Zweifach.* — Bildet sich auch beim Kochen von telluriger Säure mit wässrigem kohlen-sauren Kali. — Man erhitzt 2 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlen-saurem Kali. Die Verbindung schmilzt etwas unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen, durchscheinenden, ausgezeichnet krystallischen Masse erstarrt. Dieselbe wird durch kaltes Wasser in sich auflösendes einfach- und zurückbleibendes vierfach-saures Salz zersetzt; kochendes Wasser löst sie völlig, lässt aber beim Erkalten Körner des 4fach-sauren Salzes anschiefen; löst man sie jedoch in heißem Wasser, welches bereits viel einfach-saures Salz gelöst enthält, so scheidet sich beim Verdunsten im Wasserbade zweifach-saures Salz als harte Krystallrinde ab. **BERZELIUS.**

c. *Vierfach.* — Man kocht geschmolzene und gepulverte tellurige Säure einige Zeit mit wässrigem kohlen-sauren Kali, filtrirt kochend, und kühlt ab. Beim Erkalten schießt das meiste Salz an; die Mutterlauge liefert noch etwas beim Abdampfen und Erkalten. Einfach-saures Salz bleibt gelöst. — Perlglänzende [835] Körner, die unter dem Mikroskop aus regelmässig 6seitigen Säulen und Tafeln gebildet erscheinen. Kaltes Wasser entzieht den Krystallen einfach- und zweifach-saures Salz, und lässt aufgequollenes, gallertartiges Hydrat der tellurigen Säure, noch von der Form der Krystalle. Kochendes Wasser löst, unter Zurücklassung eines schweren Pulvers von wasserfreier telluriger Säure (die höchstens $\frac{1}{3}$ Proc. zurückhält), 2fach-saures Salz auf, und lässt beim Erkalten 4fach-saures anschiefen. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser unter starkem Aufschwellen, und das entwässerte Salz schmilzt bei anfangendem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein wasserhelles Glas liefert. Das gepulverte Glas verhält sich gegen kochendes Wasser wie die Krystalle. **BERZELIUS.**

Geglüht.			Krystallisirt.			BERZELIUS.
KO	47,2	12,85	KO	47,2	11,71	11,83
4TeO ²	320	87,15	4TeO ²	320	79,36	79,02
			4HO	36	8,93	9,15
KO,4TeO ²	367,2	100,00	+ 4 Aq	403,2	100,00	100,00

C. *Tellursaures Kali.* — a. *Einfach.* — 1. Man kocht 1 At. Tellursäure mit 1 At. kohlen-saurem Kali und mit Wasser zur Trockne ein. — 2. Uebersättigt man gepulverte krystallisirte Tellursäure oder ihre concentrirte wässrige Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich das einfach-tellursaure Kali, da es in Kali-haltendem Wasser schwerer löslich ist, als ein weiches schlüpfriges Coagulum aus; dieses löst sich beim Erwärmen und krystallisirt, wenn die Kalilauge nicht zu verdünnt ist bei allmähligem Abkühlen bis auf 0° so vollständig heraus, dass die Mutterlauge vom Weingeist kaum getrübt wird. Die Krystalle werden mit Weingeist gewaschen. Ist die Kalilauge schwächer, so fällt das Salz erst bei

Zusatz von Weingeist nieder, und zwar, wenn man nach und nach nicht zu viel Weingeist zufügt, in öligen Tropfen, die sich in ein Haufwerk von Nadeln verwandeln, bei mehr Weingeist in Krystallkörnern. — Auch beim Erhitzen von telluriger Säure mit Salpeter bis zum kaum sichtbaren Glühen, bis 4fach-tellursaures Kali gebildet ist, und Hinzufügen kleiner Antheile von 2fach-kohlensaurem Kali, so lange Brausen erfolgt, bildet sich dieses Salz, jedoch mit salpetersaurem und salpetrigsaurem, und um so mehr tellurigsurem Kali gemengt, je stärker die Hitze war. — Das Salz krystallisirt nach (2) in büschelförmig vereinigten, schiefe abgestumpften, 3seitigen Nadeln. Die wässrige Lösung des nach (1) erhaltenen Salzes gibt im Vacuum über Vitriolöl eine Krystallrinde. Beim Verdunsten der Lösung in mäßiger Wärme bleibt das Salz als eine durchscheinende gummiartige rissige Masse. — Die Krystalle backen beim Erhitzen unter Verlust von Wasser zu einer weißen Masse zusammen. An der Luft werden sie feucht, ohne zu zerfließen, indem sie sich in ein Gemenge von zweifach-tellursaurem und von kohlensaurem Kali verwandeln. Das Salz löst sich in Wasser, nicht in Weingeist. Wenig einer stärkeren Säure fällt aus der wässrigen Lösung das Salz b; so viel, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, das [836] Salz c; noch mehr klärt die Flüssigkeit unter Entziehung allen Kali's. Wendet man jedoch hierzu Essigsäure an, dampft das klare Gemisch ab, und trocknet es bei 80 bis 100° aus, so bemächtigt sich wieder die Tellursäure der Hälfte des Kali's, so dass essigsaures Kali mit 2fach-tellursaurem Kali bleibt. BERZELIUS.

	Wasserfrei.			Krystallisirt.		BERZELIUS.
KO	47,2	34,91	KO	47,2	26,19	76,25
TeO ³	88	65,09	TeO ³	88	48,83	
			5HO	45	24,98	
KO,TeO ³	135,2	100,00	+ 5 Aq	180,2	100,00	100,00

d. *Zweifach*. — Entsteht 1. beim Zusammenbringen von Tellursäurehydrat mit wässrigem kohlensauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur. — Wird 2. sicherer gebildet durch Auflösen von 2 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Kali in wenig kochendem Wasser und langsames Erkalten, als wolliger Anschuss, nach dem Trocknen weiß, erdartig; die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr Salz, von krystallischem Ansehen. — 3. Die Lösung des einfach-tellursuren Kali's, in lose bedeckten Gefäßen der Luft dargeboten, setzt 2fach-saures in harten Krystallkörnern ab. — 4. Man dampft die wässrige Lösung des Salzes a mit überschüssiger Essigsäure bei 100° völlig zur Trockne ab, und zieht durch Weingeist von 0,85 spec. Gew. das essigsaure Kali aus. — 5. Man schmelzt tellurige Säure mit Salpeter, bis sie sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, zieht nach dem Erkalten durch kochendes Wasser das beigemengte salpeter- und salpetrigsaure Kali aus, und löst das zurückbleibende 2fach-tellursaure Kali, welches in reinem kochendem Wasser, aber nicht in dem mit salpetersaurem Kali beladenen löslich ist, in einer frischen Menge von kochendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten absetzt. Demselben ist um so mehr tellurigsures Kali beigemengt, je höher die Temperatur beim Schmelzen war. Bisweilen erhält man bei diesem Verfahren eine nicht in kochendem Wasser, Säuren und Alkalien lösliche Modification, in der Kälte weiß, beim Erhitzen gelb werdend, dann schmelzend, und unter kochender Sauerstoffgasentwicklung 2fach-tellurigsures Kali lassend.

Das durch Erkalten der heißen Lösung krystallisirte wasserhaltende Salz ist theils wollig, theils körnig. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung im Wasserbade bleibt es als eine weisse, an den Rändern gummiartige Substanz. Es reagirt alkalisch, und schmeckt metallisch und schwach alkalisch. — Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust gelb, und schmilzt dann noch unter der Glühhitze zu einem Gemenge von einfach- und von unlöslichem 4fach-tellursäuren Kali; ersteres lässt sich durch Wasser ausziehen. $3(\text{KO}, 2\text{TeO}_3) = 2(\text{KO}, \text{TeO}_3) + \text{KO}, 4\text{TeO}_3$. Das 2fach-saure Salz löst sich schwer in kaltem Wasser, viel reichlicher in heissem. BERZELIUS.

[837]			Wasserfrei.			BERZELIUS.		
KO	47,2	21,15	KO	47,2	18,21	}	86,1	
2TeO ³	176	78,85	2TeO ³	176	67,90			
			4HO	36	13,89			
KO, 2TeO ³	223,2	100,00	+ 4Aq	259,2	100,00		100,0	

c. *Vierfach.* — a. *Die lösliche Modification der Tellursäure haltend.* — 1. Krystallisirt aus der Lösung von 4 At. Tellursäure und 1 At. kohlen-saurem Kali in kochendem Wasser auf ähnliche Weise, wie Salz b. — 2. Fällt nieder, wenn man die wässrige Lösung des einfach-sauren Salzes so lange mit Salpetersäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. — 3. Man schmelzt tellurige Säure bei einer nur bis zum anfangenden Rothglühen gehenden Hitze mit Salpeter zusammen, löst die Masse in Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit so viel Salpetersäure, dass sie schwach sauer reagirt, lässt sie einige Stunden mit dem Niederschlage zusammen, und wäscht ihn auf dem Filter mit nicht zu viel kaltem Wasser. — Weisses, lockeres Salz. Verliert sein meistes Wasser (7,5 Proc.) schon bei gelinder Hitze, aber eine kleine Menge (0,15 Proc.) erst, wenn es gelb und in das folgende Salz β verwandelt wird, entwickelt dann bei stärkerem Glühen im Platintiegel allmählig 7,71 Proc. Sauerstoffgas und lässt 84,64 Proc. tellurigsäures Kali. Das Salz löst sich ein wenig in Wasser. Lässt man es aus seiner wässrigen Lösung durch wiederholtes Abdampfen und Erkalten anschiefen, so halten seine Krystalle etwas zweifach-tellursäures Kali beigemengt, und in der Mutterlauge befindet sich freie Tellursäure; hält das Wasser zugleich andere Salze gelöst, so tritt diese Zersetzung nicht ein. BERZELIUS.

Wasserfrei.			Krystallisirt.			BERZELIUS.	
KO	47,2	11,82	KO	47,2	10,84	}	92,35
4TeO ³	352	88,18	4TeO ³	352	80,88		
			4HO	36	8,28		
KO, 4TeO ³	399,2	100,00	+ 4Aq	435,2	100,00		100,00

Bereitet man dieses Salz nach (1), dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab, und behandelt mit Wasser, so bleibt ein Theil des Salzes als weisses, durchaus nicht in Wasser, aber in Säuren lösliches Pulver zurück. Dasselbe hat übrigens dieselbe Zusammensetzung, hält jedoch das Wasser fester, und verliert es erst bei einer hohen Temperatur, bei der es sich in das folgende Salz verwandelt. BERZELIUS.

β . *Vierfach-tellursäures Kali, die unlösliche Säure haltend.* — 1. Beim Glühen des löslichen vierfach-tellursäuren Kali's. — 2. Glüht man sehr gelinde tellurige Säure mit chloresäurem Kali, wobei sich

Sauerstoff- und Chlor-Gas entwickelt, und zieht durch Wasser das Chlorkalium und chloresaurer Kali, nebst wenig zugleich erzeugtem zweifach-tellurisaurem Kali aus, so bleibt das gelbe Salz zurück. — 3. Chlorgas wirkt auf kaltes tellurigsaurer Kali nicht ein; aber vom erwärmen wird es unter Verdunklung der Masse absorbiert, [838] und bei der Behandlung der nach dem Erkalten gelben Salzmasse mit Wasser bleibt das gelbe Salz ungelöst. — 4. Das gelbe Salz entsteht auch beim Erhitzen von Tellursäurehydrat mit Chlorkalium, Salpeter und andern Kalisalzen, lange nicht bis zum Glühen. — Gelbes Pulver, bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, wässriger Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure und Kalilauge unlöslich; löst sich langsam in kochender Salpetersäure, schneller in schmelzendem Kalihydrat, wobei die Tellursäure aus ihrem unlöslichen Zustande in den löslichen übergeht. Wasserfreie Tellursäure, mit nicht zu concentrirtem Kali gekocht, löst sich nicht, nimmt aber etwas Kali auf. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefeltellurkalium*. — Schiefst beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, oder beim Verdunsten der concentrirten Lösung an der Luft bei 40° in blassgelben 4seitigen Säulen an, leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzbar, welche beim Abkühlen zu einer braungelben, wieder in Wasser löslichen Masse erstarrt. Wird an feuchter Luft feucht und durch Zersetzung bald schwarz; auch die verdünnte Lösung zersetzt sich schnell an der Luft. BERZELIUS.

E. *Zweifach-Iodtellurkalium*. — *Kaliumtellurioidid*. — Man sättigt die Lösung des Zweifach-Iodtellurs in concentrirtem Hydriod genau mit Kali, oder mischt sie mit Iodkalium, und lässt freiwillig verdunsten. — Stahlgraue, stark metallglänzende Säulen und rhombische Tafeln, leicht, mit brauner Farbe in Wasser löslich, erst durch viel Wasser sich trübend, und einen geringen Niederschlag gebend. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Bromtellurkalium*. — *Kaliumtellurbromid*. — Man mischt wässriges Zweifach-Bromtellur mit Chlorkalium und lässt krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt Zweifach-Chlortellur und Zweifach-Bromtellur. — Zinnoberrothe kurze rhombische Säulen, oder große rhombische Tafeln, häufig hemitropisch, mit einspringendem Winkel. Luftbeständig. Wird durch viel Wasser und auch durch Weingeist zersetzt. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Chlortellurkalium*. — *Kaliumtellurchlorid*. — Man löst Chlorkalium in einer salzsauren Lösung der tellurigen Säure und lässt freiwillig verdunsten. Zuerst schiefst farbloses Chlorkalium an, dann, wenn die Flüssigkeit Syrupdicke erlangt hat, das Doppelsalz, zwischen Fließpapier zu trocknen. — Citrongelbe Krystalle, in trockner Winterluft beständig, in gewöhnlicher Luft zerfließend; durch Wasser und durch absoluten Weingeist zersetzbar. BERZELIUS.

Tellur und Natrium.

A. *Tellur-Natrium*. — Verbält sich dem Tellurkalium ähnlich. H. DAVY.

[839] B. *Tellurigsaurer Natron*. — a. *Einfach*. — 1 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlensaurem Natron erhitzt, schmilzt bei voller Glühhitze, und schiefst beim Erkalten, noch während des Glühens, in großen

regelmäßigen Krystallen an; bei raschem Abkühlen schwillt es in Vegetationen auf. Löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schneller in heissem, ohne beim Erkalten anzuschleifen. Weingeist schlägt aus der Lösung eine concentrirte Flüssigkeit nieder, welche nach einigen Tagen große Krystalle des wasserhaltigen Salzes liefert. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt eine weisse erdige Masse. **BERZELIUS.**

b. *Zweifach.* — Man schmelzt 2 At. tellurige Säure mit 1 At. kohlen saurem Natron zusammen. Leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallisirend, doch minder deutlich, als Salz a. Wird durch Wasser auf dieselbe Weise zersetzt, wie das Kalisalz. **BERZELIUS.**

c. *Vierfach.* — Schiefst aus der kochend heissen wässrigen Lösung des Salzes b bei langsamem Abkühlen in perlglänzenden Schuppen und dünnen 6seitigen Tafeln an. Verhält sich wie das Kalisalz, bläht sich jedoch beim Erhitzen stärker auf, und gibt ein wasserhelles Glas. **BERZELIUS.**

Wasserfrei.			Krystallsirt.			BERZELIUS.
NaO	31,2	8,88	NaO	31,2	7,88	8,32
4 TeO ²	320	91,12	4 TeO ²	320	80,77	80,46
			5 HO	45	11,35	11,22
NaO, 4TeO ²	351,2	100,00	+ 5Aq	396,2	100,00	100,00

Vor dem Löthrohr gibt tellurige Säure mit kohlen saurem Natron auf Platin ein wasserhelles Glas, das beim Erkalten weiss und auf der Kohle leicht reducirt wird. **BERZELIUS.**

C. *Tellursaures Natron.* — Die tellurige Säure verhält sich gegen salpetersaures Natron beim Schmelzen, wie gegen salpetersaures Kali (II, 816—818). — a. *Einfach.* — Das wasserhaltige Salz schiefst aus der Lösung des Tellursäurehydrats in warmer überschüssiger Natronlauge theils beim Erkalten, theils bei Zusatz von Weingeist, in Körnern oder als Krystallrinde an; auch wird es durch Auflösen von 1 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlen saurem Natron in Wasser und Abdampfen unter 100° bis zur völligen Trockne, wobei erst alle Kohlensäure ausgetrieben wird, erhalten. — Die Krystalle verlieren erst nahe bei der Glühhitze alles Wasser. Sie lösen sich schwierig in kaltem oder heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten der letztern Lösung auszuschcheiden. Aber bei Zusatz von überschüssigem Natron setzt es sich wieder in Körnern ab. Die wässrige Lösung, im Wasserbade abgedampft, lässt erst eine weiche gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse, aber nach völligem Austrocknen wieder eine schwer lösliche. **BERZELIUS.** — Das durch Erhitzen, nicht bis zum Glühen, entwässerte Salz ist auch in der Hitze [840] weiss, und löst sich in erhitzter verdünnter Salpetersäure, nicht in kaltem oder heissem Wasser, worin es sich zu einer Milch theilt.

Wasserfrei.			Krystallsirt.			BERZELIUS.
NaO	31,2	26,18	NaO	31,2	22,74	86,9
TeO ³	88	73,82	TeO ³	88	64,14	
			2 HO	18	13,12	13,1
NaO, TeO ³	119,2	100,00	+ 2Aq	137,2	100,00	100,0

b. *Zweifach.* — 1. Man löst Tellursäurehydrat in kochendem kohlen sauren Natron, und fügt nach dem Erkalten Essigsäure hinzu,

wobei das anfangs niederfallende zweifach-saure Salz sich, durch die überschüssige Essigsäure zersetzt, bald wieder löst. Das klare Gemisch zur Trockne abgedampft, bis sich keine Essigsäure mehr entwickelt, lässt ein Gemenge von essigsauerm und zweifach-tellursaurem Natron; Weingeist von 85 Proc. zieht ersteres aus. Das zweifach-tellursaure Natron bleibt als ein weißes Pulver, 14 Proc. (4 At.) Wasser haltend, langsam, aber völlig in Wasser löslich. Die Lösung trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu einem rissigen Gummi ein, das in der Wärme milchweiss wird, und sich vom Glase ablöst, und welches sehr langsam, doch vollständig im Wasser löslich ist. Bis zur Entwässerung erhitzt, verwandelt sich das Salz in ein gelbes Gemenge von unlöslichem 4fach- und von einfach-tellursaurem Natron, welches letztere sich durch anhaltendes Waschen mit Wasser ausziehen lässt. — 2. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösen von 2 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlensaurem Natron in Wasser. Fügt man zu dieser Lösung noch 1 At. kohlen-saures Natron, so entsteht kein einfach-saures Salz, sondern beim Verdunsten in gelinder Wärme setzen sich klare syrupartige Tropfen des zweifach-sauren ab, während die darüberstehende Flüssigkeit kohlen-saures Natron hält. BERZELIUS.

c. *Vierfach.* — α . *Die lösliche Säure haltend.* — Die Lösung von 4 At. Tellursäurehydrat und 1 At. kohlen-saurem Natron in Wasser lässt bei freiwilligem Verdunsten ein klares, etwas rissiges, noch weiches Gummi, welches bei gelindem Erwärmen zu einer fest am Glase haftenden, milchweissen Masse austrocknet. Diese löst sich langsam in kaltem Wasser, ein weißes Pulver lassend, und die Lösung, abgedampft und mit kaltem Wasser behandelt, lässt wieder weißes Pulver u. s. w.

Dieses weisse Pulver hat denselben Wassergehalt, wie das lösliche Salz, ist aber, gleich der entsprechenden Modification des Kalisalzes, selbst in kochendem Wasser unlöslich. BERZELIUS.

β . *Die unlösliche Säure haltend.* — Sowohl das lösliche 4fach-tellursaure Natron, als das aus ihm durch gelindes Erwärmen erzeugte weisse Pulver, geht bei stärkerem Erhitzen in wasserfreies, gelbes, unlösliches Salz über. BERZELIUS.

[841] D. Mit *Borax* oder *Phosphorsalz* liefert tellurige Säure auf Platin wasserhelles Glas, welches auf der Kohle, unter Reduction von Tellur, grau und trübe wird. BERZELIUS.

E. *Zweifach-Schwefeltellurnatrium.* — $3\text{NaS}, \text{TeS}^2$. — Man sättigt wässriges telluriges saures Natron mit Hydrothiongas, filtrirt vom gefällten Schwefeltellur ab, und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Es bleibt eine nicht krystallische blassgelbe Masse, an der Luft leicht zersetzbar, welche bei der Analyse durch Salzsäure auf 22 Th. Zweifach-Schwefeltellur 40,5 Chlornatrium liefert. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Iodtellurnatrium.* — Krystallisirt schwierig beim Abdampfen der wässrigen Lösung. Die Krystalle sind braun, nicht metallglänzend, halten Krystallwasser, zerfliessen an feuchter Luft, und lösen sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Fluortellurnatrium.* — Undeutliche Krystalle, durch kaltes Wasser zersetzbar, in sehr wenig kochendem löslich. BERZELIUS.

Tellur und Lithium.

A. *Tellurigsaurer Lithon*. — a. *Einfach*. — Die durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomen telluriger Säure und kohlen-saurem Lithon erhaltene Masse krystallisirt bei langsamem Erkalten, schwillt aber bei raschem auf, wie das Natronsalz. Die wässrige Lösung trocknet über Vitriolöl zu einer weissen, erdigen, kaum krystallischen Masse ein. BERZELIUS. — b. *Zweifach*. — Leicht schmelzbar, beim Erkalten krystallisirend. Wird durch kaltes Wasser in einfach- und vierfach-saures Salz zersetzt. Löst sich in kochendem, welches jedoch beim Erkalten ebenfalls 4fach-saures Salz absetzt. — c. *Vierfach*. — Milch-weiße Körner, beim Schmelzen und gegen Wasser das Verhalten des entsprechenden Kali- und Natron-Salzes zeigend. BERZELIUS.

B. *Tellursaures Lithon*. — a und b. *Einfach* und *doppelt*. — Ihre wässrige Lösung gibt beim Verdunsten ein klares Gummi, welches, in der Wärme völlig getrocknet, milchweiß wird, und am Glase haftet. — c. *Vierfach*. — Verhält sich ebenso. Geht, nach dem Eintrocknen auf 100° erhitzt, in ein ähnliches weißes unlösliches Pulver über, wie das Kali- und Natron-Salz, und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust in die gelbe Verbindung. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurlithium*. — Die Lösung trocknet im Vacuum zu einer blassgelben, amorphen Salzmasse ein, welche sich an der Luft sehr leicht zersetzt. BERZELIUS.

Tellur und Baryum.

A. *Tellurigsaurer Baryt*. — a. *Einfach*. — 1. 1 At. tellurige Säure, mit 1 At. kohlen-saurem Baryt bis zum Glühen [842] erhitzt, liefert, unter Austreibung aller Kohlensäure, eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. — 2. Durch doppelte Affinität erhält man wasserhaltende weiße, voluminöse Flocken. — Das wasserfreie und das gewässerte Salz lösen sich sehr wenig in Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch, und setzt an der Luft kohlen-sauren und 4fach-tellurigsaurer Baryt ab. BERZELIUS.

b. *Vierfach*. — 1. 4 At. tellurige Säure kommen mit 1 At. kohlen-saurem Baryt beim schwachen Glühen in Fluss, und geben nach dem Erkalten ein wasserhelles Glas. — 2. Aus der wässrigen Lösung des einfach-tellurigsaurer Baryts fällt sehr verdünnte Salpetersäure sehr voluminöse Flocken. Diese lösen sich bei Anwendung überschüssiger warmer Salpetersäure; die Lösung setzt beim Abdampfen erst dann tellurige Säure ab, wenn die Salpetersäure zu verdampfen beginnt. BERZELIUS.

B. *Tellursaurer Baryt*. — a. *Einfach*. — Man fällt wässrigen salzsauren Baryt durch einfach-tellursaures Natron. Der zuerst voluminöse Niederschlag sinkt bald zu einem weissen schweren Pulver zusammen. Dieses erfolgt nicht, wenn zweifach-saures Salz beigemengt ist, außer bei Zusatz von Ammoniak. — Nach dem Waschen und Trocknen stellt der Niederschlag ein weißes Mehl dar. Dasselbe verliert sein Wasser erst über 200°, ehe noch die Säure sich zersetzt. Es löst sich sehr wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser, bei dessen Verdunsten es als

weifse Erde bleibt. Es löst sich leicht, unter Zersetzung, in Salpetersäure; durch Ammoniak wird es nicht zersetzt. BERZELIUS.

Wasserfrei.			Gewässert.			BERZELIUS.
BaO	76,6	46,54	BaO	76,6	39,98	39,82
TeO ³	88	53,46	TeO ³	88	45,93	45,85
			3HO	27	14,09	14,33
BaO, TeO ³	164,6	100,00	+3Aq	191,6	100,00	100,00

b. *Zweifach*. — Wässriges zweifach-tellursaures Natron fällt aus salzsaurem Baryt voluminöse Flocken, die nicht zusammengehen. Sie halten 10 Proc. (3 At.) Wasser. Sie treten an Wasser ein Säure-reicheres Salz ab, während Salz a zurückbleibt. BERZELIUS.

c. *Vierfach*. — Durch Fällung eines Barytsalzes mittelst 4fach-tellursaurer Natrons. Voluminöser, und leichter in Wasser löslich, als a und b. Wird beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wieder weifs. Bleibt, in Essigsäure gelöst und abgedampft, als weifse erdige Masse. BERZELIUS.

C. *Zweifach - Schwefeltellurbaryum*. — Durch Kochen von Schwefelbaryum mit Zweifach-Schwefeltellur und Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. Grofse, durchsichtige, blassgelbe, platte, schief abgestumpfte 4seitige Säulen; ziemlich luftbeständig, sehr langsam in Wasser löslich. BERZELIUS.

[843]

Tellur und Strontium.

A. *Tellurigsaurer Strontian*. — Wie bei Baryt.

B. *Tellursaurer Strontian*. — *Einfach*. — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, nicht zusammenfallend, in viel Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Zweifach - Schwefeltellurstrontium*. — Durch Kochen von Schwefelstrontium mit Zweifach-Schwefeltellur und Wasser. Das Filtrat, im Vacuum bis zur Syrupdicke verdunstet, gibt Zeichen der Krystallisation, und trocknet dann zu einer blassgelben, ziemlich luftbeständigen, völlig in Wasser löslichen Masse ein. BERZELIUS.

Tellur und Calcium.

A. *Tellurigsaurer Kalk*. — a. *Einfach*. — 1. Durch Glühen von 1 At. telluriger Säure mit 1 At. Kalk erhält man eine weifse, beim Schmelzpunkte des Silbers noch nicht schmelzende Salzmasse. — 2. Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, bei dessen Verdunsten er als weifse Erde zurückbleibt. BERZELIUS. — b. *Zweifach*. — Schmilzt erst nahe bei der Weifsglühhitze, und gesteht beim Erkalten zu einem undurchsichtigen Kuchen, aus, durch gelinden Druck trennbaren, glimmerartigen Schuppen bestehend. BERZELIUS. — c. *Vierfach*. — Schmilzt etwas leichter, als b, Dämpfe von telluriger Säure entwickelnd, und wird beim Erstarren ebenfalls glimmerähnlich. BERZELIUS.

B. *Tellursaurer Kalk*. — *Einfach*. — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken, nicht zusammengehend. Ihre Lösung in heifsem Wasser lässt beim Verdunsten das Salz als weifses Pulver. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurcalcium*. — Gelbe, nicht krystallische Masse, löslich, sich an der Luft schnell zersetzend. BERZELIUS.

Tellur und Magnium.

A. *Tellurigsaurer Bittererde*. — Durch Vermischen concentrirter Lösungen von einfach-tellursauerm Natron und einem Bittererdesalze. Viel löslicher, als die Salze des Baryts, Strontians und Kalks; die Lösung setzt an der Luft ein Gemenge von kohlensaurer und *vierfach-tellursaurer Bittererde* in weissen Flocken ab. BERZELIUS.

B. *Tellursaurer Bittererde*. — a. *Einfach*. — Man mischt concentrirte Lösungen von einfach-tellursauerm Natron und einem Bittererdesalze. Weisse Flocken, leichter in Wasser löslich als die Salze der erdigen Alkalien. — b. *Zweifach*. — Durch doppelte Affinität mit einer concentrirten Lösung [844] des zweifach-tellursauern Natrons. Noch leichter in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurmagnium*. — Man fällt die Baryumverbindung durch schwefelsaurer Bittererde und verdunstet das Filtrat im Vacuum. Blassgelbe, krystallische Salzmasse, in Wasser, und ziemlich leicht in Weingeist löslich. BERZELIUS.

Tellur und Cerium.

Zweifach-Schwefeltellurcerium. — Durch Füllen eines wässrigen Ceroxydulsalzes mittelst Zweifach-Schwefeltellurkaliums. Der anfangs braungelbe Niederschlag erhält bald die dunkle Farbe des Zweifach-Schwefeltellurs; nach dem Trocknen entwickelt er bei der Destillation Schwefel. BERZELIUS.

Tellur und Yttrium.

A. *Tellurigsaurer Yttererde*. — Durch doppelte Affinität. Weisse voluminöse Flocken; in überschüssigem Yttererdesalz nicht löslich.

B. *Tellursaurer Yttererde*. — Yttererdesalze geben mit einfach- und zweifach-tellursauerm Natron weisse, in Wasser und überschüssigem Yttererdesalz nicht lösliche Flocken. BERZELIUS.

Tellur und Glycium.

A. *Tellur-Glycium*. — Beide Metalle vereinigen sich beim Erhitzen ohne Feuerentwicklung zu einem grauen Pulver, welches an der Luft nach Hydrotellur riecht, und dieses Gas in Wasser mit Heftigkeit entwickelt. WÜHLER.

B und C. *Tellurigsaurer und tellursaurer Süßerde*. — Wie bei der Yttererde. BERZELIUS.

Tellur und Aluminium.

A. *Tellur-Aluminium*. — Beim Erhitzen eines Gemenges von gepulvertem Tellur und Aluminium erfolgt die Verbindung unter so starkem Feuer, dass die Masse, wie ein Schuss, zur Röhre herausgetrieben wird;

daher muss man das Tellur in kleinen Stücken anwenden. — Schwarze, metallglänzende, zusammengesinterte, spröde Masse, an der Luft untrüglich nach Hydrotellur riechend, in reinem Wasser mit Heftigkeit Hydrotellur entwickelnd, wobei das Wasser schnell roth, dann durch das abgeschiedene Tellur braun und undurchsichtig wird. WÖHLER (Pogg. 11, 161).

B. *Tellurigsaurer Alaunerde*. — Durch doppelte Affinität. Weisse Flocken, im Ueberschusse des Alaunerdesalzes nicht löslich.

[845] C. *Tellursaurer Alaunerde*. — Durch doppelte Affinität. Weisse Flocken, im Ueberschusse des Alaunerdesalzes löslich. BERZELIUS.

Tellur und Thorium.

Tellurigsaurer und tellursaurer Thorerde. — Durch doppelte Affinität. Weisser Niederschlag, im Ueberschusse des Thorerdesalzes nicht löslich. BERZELIUS.

Tellur und Zirkonium.

A. *Tellurigsaurer Zirkonerde*. — Durch doppelte Affinität. Weisse Flocken.

B. *Tellursaurer Zirkonerde*. — Einfach-salzsaurer Zirkonerde durch einfach-tellursaurer Natron gefällt. Voluminöser, halbdurchsichtiger Niederschlag, im Ueberschusse der salzsaurer Zirkonerde löslich. BERZELIUS.

Tellur und Chrom.

A. *Tellurigsaurer Chromoxyd*. — Durch doppelte Affinität. Blass grüner, voluminöser Niederschlag, im Ueberschusse des Chromsalzes löslich.

B. *Tellursaurer Chromoxyd*. — Graugrüne Flocken, bei durchfallendem Lichte röthlich, im Ueberschusse des Chromsalzes löslich. BERZELIUS.

Tellur und Uran.

A. *Tellurigsaurer Uranoxyd*. — Blass citrongelb, nicht löslich.

B. *Tellursaurer Uranoxyd*. — Voluminös, blassgelb, in überschüssigem salpetersaurer Uranoxyd nicht löslich. BERZELIUS.

Tellur und Mangan.

Tellurigsaurer und tellursaurer Manganoxydul. — Weisse Flocken, welche nach ihrer Vereinigung einen Stich ins Röthliche zeigen. BERZELIUS.

Gegen wässriges Zweifach-Schwefeltellurkallium verhalten sich die Manganoxysalze, wie die Ceriumoxysalze. BERZELIUS.

Fernere Verbindungen des Tellurs.

Mit Wismuth, Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold zu künstlichen und zu natürlichen Verbindungen.

[846]

NEUNUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

W I S M U T H.

BERZELIUS. *Gilb.* 40, 286. — Ferner: *Schw.* 7, 70.LAGERHIELM. *Schw.* 17, 416.JACQUELAIN. *Ann. Chim. Phys.* 66, 113; auch *J. pr. Chem.* 14, 1.A. STROMEYER. *Pogg.* 26, 549.[HEINTZ. *Pogg.* 64, 55. *Ausz. Ann. Pharm.* 52, 252.ARPE. *Pogg.* 64, 237. *Ausz. Ann. Pharm.* 56, 237.GLADSTONE. *Chem. soc. mem.* 3, 480. *Ausz. Liebig u. Kopps Jahresbericht* 1847—48, 432. W.]*Bismuth, Bismuthum, Marcasita.*

Geschichte. Schon von AGRICOLA 1529 als eigenthümliches Metall erwähnt: von POTT, GROFFROY, BERZELIUS, LAGERHIELM, J. DAVY und JACQUELAIN genauer untersucht. Durch BUCHOLZ u. BRANDES (*Schw.* 22, 33), A. STROMEYER, JACQUELAIN und FREMY wurde das Dasein der Wismuthsäure dargethan.

Vorkommen. Nicht sehr häufig; meistens gediegen; außerdem als Wismuthoxyd; als kohlen-saures Wismuthoxyd; als Schwefelwismuth für sich und in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, wie im Nickelwismuthglanz, Kupferwismuthertz, Nadelertz und Wismuthbleierz; als Tellurwismuth.

Darstellung im Großen. Man schmelzt das gediegene Wismuth durch gelinde Hitze aus der Gangart aus.

Reinigung. Man löst das käufliche Wismuth, welches Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer und andere Metalle halten kann, in Salpetersäure, fällt die klar abgegossene Lösung durch Wasser, und reducirt das niedergeschlagene einfach-salpetersaure Wismuthoxyd durch gelindes Glühen im Kohlentiegel, oder mit schwarzem Fluss. — Arsenhaltendes Wismuth, mit der 2fachen Menge Zink zusammengesmolzen, liefert im Apparat von MARSH (II, 681) Arsenwasserstoffgas. REINSCH.

Eigenschaften. Krystallisirt in Oktaedern und Würfeln, zeigt sehr deutlich Blätterdurchgänge nach den Seitenflächen des Oktaeders. — [In Rhomboedern: $r^3 : r^5 = 87^\circ, 40'$ (*Fig.* 141). Blätterdurchgänge finden sich nach p (*Fig.* 152) und weniger vollkommen nach den Flächen eines spitzeren Rhomboeders (2r). G. ROSE (*Pogg.* 77, 143). L.] — Um das Wismuth schön krystallisirt zu erhalten, schmelzt man käufliches Wismuth in einem Tiegel, und fügt von Zeit zu Zeit etwas Salpeter unter Umrühren hinzu, bis nach mehrstündigem Erhitzen bei einer zur Schmelzung des Salpeters hinreichenden Temperatur eine herausgenommene Probe an der Luft nicht mehr eine indigblaue, violette oder rosenrothe, beim Erkalten verschwindende Farbe erhält, sondern bis es sich schön grün und goldgelb färbt, und diese Farbe beim Erkalten behält. Hierauf gießt man das Wismuth sogleich in einen erhitzten Röstschalen, bedeckt diesen mit einer heißen Muffel, damit die Oberfläche nicht zuerst erstarre, kühlt ziemlich rasch ab (bei zu langsamem Erkalten setzt sich das Metall schichtenweise, nicht schön krystallisch ab), durchbohrt, wenn ungefähr die Hälfte erstarrt ist, die gebildete Rinde mit einer glühenden Kohle, und gießt das noch flüssige Wismuth ab. QUESNAY (*J. Pharm.* 16, 554; auch *Schw.* 60, 378). — Spec. Gew. des gereinigten: 9,6542 KARSTEN, 9,799 bei 19° MARCHAND u. SCHEERER; des käuflichen: 9,822 BRISSON, 9,833 HERAPATH, 9,861 BERGMAN. Bei starkem Druck nimmt [847] das spec. Gew. eber ab, als zu. Formt man aus käuflichem Wismuth von 9,783 spec. Gew. einen Cylinder, der in den stählernen Diamantmörser passt, so behält das Metall bei einem Drucke

von 100000 Pfund seine krystallische Textur und Festigkeit, und zeigt 9,779 spec. Gew.; bei 150000 Pfund 9,655; bei 200000 Pfund Druck, bei welchem der Stahlring springt, wird das Metall sehr spröde, erscheint auf dem Bruche wie grauer Stahl, zeigt selbst unter dem Mikroskop kaum etwas Krystallisches, und hat nur noch 9,556 spec. Gewicht. MARCHAND u. SCHREIBER (*J. pr. Chem.* 27, 209). Mittelmäßig hart, wenig klingend, spröde, jedoch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar. — Röthlich zinnweiss, von mäßigem Glanze. Schmilzt bei 249°, CRIGHTON; bei 264°, RUDBERG; bei 265°, G. ERMAN (*Pogg.* 20, 283); hierauf abgekühlt, erstarrt es unter Ausdehnung von wenigstens $\frac{1}{32}$ (I, 237—238). Es siedet in schwacher Weissglühhitze, und sublimirt sich bei abgehaltener Luft in Blättchen.

Atomgewicht des Wismuths. Jenachdem man das Wismuthoxyd als BiO , oder als Bi_2O_3 , oder als BiO_3 betrachtet, ist das Atomgewicht 71, oder $1\frac{1}{2} \cdot 71 = 106,5$, oder $3 \cdot 71 = 213$. Letztere Ansicht ist wegen der Aehnlichkeit des Wismuths mit dem Antimon die wahrscheinlichere. Nach meinen Versuchen dürfte die Zahl 213 auf 210 oder noch weniger herabzusetzen sein.

Verbindungen des Wismuths.

Wismuth und Sauerstoff.

A. *Wismuthsuboxyd?*

Das Metall überzieht sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer dünnen Lage dieses Körpers; an ihr bis zum Schmelzen erhitzt, wird es von einer grauen Haut bedeckt, die sich beim jedesmaligen Hinwegnehmen erneuert, bis das Metall ganz in Suboxyd, *Wismuthasche*, verwandelt ist. — Bräunlichgraues oder dunkelpurpurbraunes Pulver. — Zerfällt, mit Salzsäure behandelt, in salzsaures Wismuthoxyd und in zurückbleibendes Metall. — Durch Erhitzen des Magisterium Bismuthi mit salzsaurem Zinnoxidul erhält man ein schwarzes Pulver, welches nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen, gleich Zunder, mit gelbgrüner Flamme zu Wismuthoxyd verglimmt, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft gelb wird, und welches sich in erhitzter Salzsäure löst. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 86). — Schmelzt man Wismuth mit Phosphorsalz auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten schwarz wird. BERZELIUS. — Wird von BERZELIUS als eine eigenthümliche Oxydationsstufe, von PROUST und H. DAVY als ein Gemeng von Metall und Oxyd angesehen.

[Wird eine reine Wismuthplatte als positiver Pol einer zwelpaarigen Grove'schen Batterie in eine Lösung von 1 Th. Aetzkali in 5 bis 6 Th. Wasser getaucht, während der negative Pol aus Platin besteht, so wird das Wismuth allmählig gelb, roth, violett, blau, grün, und endlich wieder farblos, worauf dieselbe Farbenreihe sich, wiewohl schwächer, wiederholt. Unterbricht man den Strom zur richtigen Zeit, so kann jede einzelne Farbe fixirt werden. POGGENDORFF (*Pogg.* 7, 586). W.]

B. *Wismuthoxyd. BiO_3 .*

Findet sich unrein als *Wismuthocher*.

Bildung. 1. Das Metall, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit schwacher bläulichweisser Flamme, und die Dämpfe des gebildeten Wismuthoxyds legen sich an kältere Körper an. *Wismuthblumen, Flores Bismuthi*. — 2. Wismuth, unter öfterer Erneuerung der Oberfläche längere Zeit an der Luft geschmolzen, verwandelt sich erst in graue Wismuthasche, welche bei längerem Erhitzen an der Luft in Wismuthoxyd übergeht. — 3. Das Wismuth oxydirt sich [848] bei gewöhnlicher Temperatur nicht an feuchter Luft; ist es aber theilweise

mit Wasser bedeckt, und ist die Luft von Kohlensäure befreit, so bildet sich zuerst etwas Oxydhydrat, dann etwas gelbes Oxyd in feinen Krystallen; ist die Luft nicht von der Kohlensäure befreit, so bildet sich zugleich gewässertes kohlen-saures Oxyd in weissen Schuppen und das Metall läuft rothbraun, dann blau an. v. BONDORFF (*Pogg.* 41, 305). — 4. Das Wismuth zersetzt den Wasserdampf erst in der Weissglühhitze unter Bildung von Oxyd. REGNAULT. Mit kochender concentrirter Salzsäure entwickelt es kein Wasserstoffgas. — 5. Es zersetzt die Salpetersäure in der Kälte, das Vitriolöl in der Hitze, unter Entwicklung von Stickoxyd oder schwefliger Säure und Bildung eines Wismuthoxydsalzes. Rauchende Salpetersäure bewirkt auf schmelzendem Wismuth Verpuffen, PROUST, und mit Wismuthpulver Erhitzung bis zum Glühen. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Durch gelindes Erhitzen des Wismuths an der Luft unter beständigem Umrühren. — 2. Durch gelindes Glühen des einfach-salpetersauren oder des kohlen-sauren Wismuthoxyds. — 3. Durch Schmelzen von überschüssigem Wismuthoxyd mit Kalihydrat, JACQUELAIN, oder beim Kochen von Wismuthoxydhydrat mit Kali- oder Natron-Lauge, FREMY, erhält man das wasserfreie Oxyd krystallisirt.

Eigenschaften. Nach (1 u. 2) blasscitrongelbes Pulver, welches in der Hitze, vorübergehend, eine pomeranzengelbe, dann eine rothbraune Farbe annimmt; nach (3) gelbe, glänzende Nadeln. Spec. Gew. des aus einfach-salpetersaurem Wismuthoxyd erhaltenen: 8,1735 KARSTEN, 8,968 POL. BOULLAY. Schmilzt in starker Rothglühhitze, und gesteht, wofern kein irdener Tiegel angewandt wurde, beim Erkalten zu einer krystal-lischen Masse. FUCHS (*Schw.* 67, 429). Beim Schmelzen im irdenen Tiegel mischt sich Kieselerde bei, und die dunkelbraune Flüssigkeit gesteht zu einem gelblichen durchsichtigen Glase, dessen spec. Gew. im Vacuum bei 4° nach LE ROYER u. DUMAS 8,449 beträgt. — Das Oxyd verflüchtigt sich nur in sehr hoher Temperatur.

	J. DAVY, THOMSON.		LAGER- HIELM.		KLAPROTH, GM. BUCHOLZ.		MOR- PROUST. VEAU.	
Bi	213	89,87	90	89,863	89,67	89,28	88	80
30	24	10,13	10	10,137	10,33	10,72	12	20
BiO ³	237	100,00	100	100,000	100,00	100,00	100	100

Zersetzungen. Durch gelind erhitztes Kalium oder Natrium unter schwacher Feuerentwicklung zu Metall, GAY-LUSSAC u. THENARD; durch Kohle, und zwar schon leicht vor dem Löthrohre, zu Metall; durch Kohlenoxyd zu Metall, GM.; durch Schwefel zu Schwefelwismuth.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wismuthoxydhydrat.* — Fällt beim Vermischen des wässrigen salpetersauren Wismuthoxyds mit einem Alkali in weissen Flocken nieder, die zu einem weissen Pulver austrocknen. Bei Anwendung von salzsaurem Wismuthoxyd hehäft der Niederschlag Chlorwis-muth beigemischt. A. STROMEYER.

[849] b. Mit Säuren zu *Wismuthoxydsalzen.* Das Wismuthoxyd löst sich leicht in wässrigen Säuren. Einige Salze erhält man durch Behandlung des Metalls mit einer oxydirenden Säure. Die Wismuth-salze haben ein großes spec. Gew.; sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie zeigen eine giftige Wirkung. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie liefern, vor dem Löth-rohr auf der Kohle mit kohlen-saurem Natron geschmolzen, ein Wis-

muthkorn, nebst gelbem Beschlag der Kohle. — Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Eisen und Kupfer schlagen aus ihnen das Wismuth metallisch nieder. Zink, Kadmium, Zinn und Eisen reduciren das Wismuth schnell und vollständig; die 2 ersteren unter heftiger Entwicklung von Gas und Wärme, die 2 letzteren ruhig. Nachdem die freie Säure des Wismuthsalzes gesättigt ist, fällt ein basisches Wismuthsalz nieder, welches dann auch reducirt wird, jedoch sehr langsam. Das reducirte Wismuth erscheint als ein schwarzgraues, nicht metallglänzendes, dendritisches Pulver. Die reducirende Wirkung des Blei's hört nach einiger Zeit auf. Kupfer, Antimon und Arsen sind ohne Wirkung. FISCHER (*Pogg.* 8, 497). — Kupfer fällt das Wismuth sehr langsam und unvollkommen. JACQUELAIN. — In einer Lösung von 1 Th. einfach-salpetersaurem Wismuthoxyd in 500 Th. verdünnter Salzsäure bedeckt sich das Kupfer sogleich mit einer grauen Metallhaut, die allmählig zu kleinen blättrigen Krystallen anwächst; in der Wärme setzt sich alles Wismuth als Krystallanflug aufs Kupfer; auch bei noch verdünntern Lösungen erfolgt Reduction. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 248). — Wasser zersetzt die meisten, wenn sie keinen zu großen Säureüberschuss enthalten, in verdünnte Säure, welche wenig Oxyd gelöst behält, und in ein schwer oder nicht lösliches basisches Salz. — Aetzendes Ammoniak, Kali, Natron oder Baryt fällen meistens weißes Hydrat (jedoch aus dem salzsauren Wismuthoxyd basisches Salz), und beim Kochen, besonders wenn sie concentrirt sind, trocknes gelbes Oxyd, A. STROMEYER (*Pogg.* 26, 553), JACQUELAIN; der Niederschlag ist in überschüssigem Alkali selbst beim Kochen unlöslich, STROMEYER. — Kohlensaure Alkalien fällen weißes kohlensaures Oxyd, in überschüssigem kohlensauren Alkali etwas löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. A. STROMEYER. Nach L. LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* 36, 332) ist der Niederschlag in überschüssigem kohlensauren Ammoniak völlig, in kohlensaurem Kali wenig, in kohlensaurem Natron gar nicht löslich; aber nach BERZELIUS (*Jahresber.* 12, 166) zeigt sich das Wismuthoxyd nur dann in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich, wenn es Phosphor- oder Arsen-Säure hält. — Kohlensaurer Kalk fällt aus der salpetersauren Lösung schon in der Kälte das Wismuthoxydhydrat vollständig, LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 114); eben so kohlensaurer Baryt, Strontian und kohlensaure Bittererde, DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron fällt weißes phosphorsaures Oxyd. — Hydrothion fällt auch bei großem Säureüberschuss alles Wismuth als braunschwarzes Schwefelwismuth; eben so Hydrothion-Alkalien, ohne dass ihr Ueberschuss den Niederschlag wieder löst. — Iodkalium fällt braunes Iodwismuth, im Ueberschuss des Iodkaliums leicht löslich. — Chromsaure [850] Alkalien fällen citrongelbes chromsaures Wismuthoxyd. — Kleeensäure schlägt erst nach einiger Zeit krystallisches klee-saures Wismuthoxyd nieder. — Galläpfelaufguss gibt einen braungelben Niederschlag. — Einfach-Cyaneisenkalium einen weißen, nicht in Salzsäure löslichen; Anderthalb-Cyaneisenkalium einen blassgelben, in Salzsäure löslichen. — Schwefelsäure und unterschwefligsaures Natron, unter Zusatz von Salzsäure, fällen nicht das Wismuth.

c. Mit Kieselerde, mit Glasflüssen und mit mehreren schweren Metalloxyden zu glasartigen Massen.

[C. Wismuthhyperoxyd.

Das gelbe Wismuthoxydhydrat wird beim Kochen mit stark alkalisch reagirendem chlorigsauren Alkali braun, wie Bleihyperoxyd, und in Wismuthhyperoxyd verwandelt. ARPPE. — Nach HEINTZ bildet sich das

Hyperoxyd auch beim Behandeln des Oxyds mit Kali und Chlor; nach STROMEYER und ARPPK entsteht dabei Wismuthsäure.

	Berechnung.		A R P P K.		
Bi	213	86,93	86,52	86,70	85,93
4 O	32	13,07	13,11	13,05	13,32
Wasser	.	.	0,37	0,25	0,75
	245	100,00	100,00	100,00	100,00

Löst sich beim Kochen mit Salpetersäure vollständig auf. Wenn ein gelber oder grüner Rückstand bleibt, so rührt dieses von beigemengtem Oxyd her. ARPPK.

Wismuthhyperoxydhydrat. — Eine Wismuthlösung, welche freies Chlor enthält, gibt mit Kalilauge keinen weissen, sondern einen gelben Niederschlag, welcher aus dem Hydrate einer höhern Oxydationsstufe besteht, aber nicht frei von Chlor erhalten werden kann. Beim Kochen mit Wasser verliert er Wasser und wird in einen hellbraunen Körper verwandelt, welcher 88,04 bis 88,15 Wismuth, 11,79 bis 11,62 Sauerstoff und 0,27 bis 0,23 Wasser enthält, nahe zu der Formel $3\text{BiO}^3 + \text{BiO}^5 = \text{Bi}^4\text{O}^{14}$ entsprechend. W.]

D. Wismuthsäure. BiO^5 ?

Wismuthhyperoxyd, Acide bismuthique.

Beim Glühen von Wismuthoxyd mit überschüssigem Kali- oder Natron-Hydrat bei Zutritt von Luft, und beim Einwirken von Chlor auf, in Kalilauge vertheiltes, Wismuthoxyd bildet sich wismuthsaures Wismuthoxyd - Alkali. [Nach ARPPK gibt das letztere Verfahren ein Hydrat der Wismuthsäure, wenn das Alkali in bedeutendem Ueberschuss vorhanden war, und wasserfreie Säure, wenn die Menge des Alkali's etwas geringer war. W.]

Darstellung. 1. Man behandelt das braune wismuthsaure Wismuthoxyd-Kali (II, 843, Darstell. 1) mit einem kalten Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 9 Th. Wasser, dann mit noch verdünnter Säure, wäscht mit Wasser, und trocknet. A. STROMEYER (*Pogg.* 26, 549), BRANDES (*Schw.* 69, 158). — 2. Man schmelzt Wismuthoxyd mit Natronhydrat, kocht die Masse mit überschüssiger Natronlauge, und wäscht das sich abscheidende braune Pulver erst mit Salpetersäure, dann mit Wasser. FREMY (*Compt. rend* 15, 1108; auch *N. J. Pharm.* 3, 30).

Schweres, dunkelbraunes Pulver von der Farbe des braunen Bleioxyds. A. STROMEYER.

	Oder:			STROMEYER. BRANDES.		
Bi	213	84,19	BiO^3 237	93,68	95,14	95
5 O	40	15,81	2 O 16	6,32	4,86	5
BiO^5	253	100,00	BiO^5 253	100,00	100,00	100

JACQUELAIN betrachtet die Wismuthsäure als BiO^4 ; A. STROMEYER nimmt zufolge seiner Analyse in der Wismuthsäure $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff an, als im Wismuthoxyd. Bei der Schwierigkeit, die Wismuthsäure frei von Wismuthoxyd zu erhalten, ist zu vermuthen, dass der Sauerstoffgehalt eher zu niedrig, als zu hoch gefunden wurde, und daher die reine Wismuthsäure BiO^5 ist, entsprechend der Antimonsäure.

Zersetzungen. Zerfällt schon bei der Siedhitze des Quecksilbers in Sauerstoffgas und gelbes Oxyd. Wasser geht nicht über. Ihr Gemenge mit Kohle, Zucker und andern organischen Stoffen, durch eine glühende Kohle entzündet, glimmt, ohne alle Verpuffung, wie Zunder fort. Wasserstoffgas reducirt die Säure bei einer Hitze, bei der sie für sich noch

nicht Sauerstoffgas entwickelt, zu Oxyd, in der Glühhitze zu Metall. Wässrige (nicht gasförmige) schweflige Säure verwandelt die Säure langsam in schwefelsaures Wismuthoxyd. Vitriolöl entwickelt daraus augenblicklich Sauerstoffgas, verdünnte Schwefelsäure langsamer. Eben so wirkt Phosphorsäure. Kalte Salpetersäure wirkt nicht auflösend, aufer bei Gehalt an salpetriger; erhitzte löst das Oxyd unter Sauerstoffgasentwicklung [851]. [Nach ARPPE unterscheidet sich die Wismuthsäure von allen andern Sauerstoffverbindungen des Wismuths dadurch, dass sie beim Kochen mit Salpetersäure das grüne Oxyd $\text{BiO}^3, 3\text{BiO}^5$ gibt. W.] Kalte Salzsäure löst das Oxyd unter Chlorentwicklung. Wässriges Hydrind bildet braunes Iodwismuth unter Freiwerden von Iod. Klee-, Wein-, Citron- und Essig-Säure wirken auch beim Sieden nicht ein; fügt man dann Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Lösung unter heftigem Aufschäumen. Wässrige Alkalien wirken nicht ein. A. STROMEYER.

[*Verbindungen. a. Mit Wasser. — Gewässerte Wismuthsäure.* — Man bringt durch Kochen von Wismuthoxydhydrat mit Kalilauge dargestelltes Wismuthoxyd mit sehr starker Kalilauge schnell zum Sieden und leitet durch das Gemenge Chlorgas. Das Oxyd wird bald schön roth und verwandelt sich in gewässerte Wismuthsäure. Diese ist aber mit einer bedeutenden Menge Kali und den niedrigeren Oxyden des Wismuths verunreinigt, von denen sie durch Waschen mit Wasser, Digeriren mit Salpetersäure und endlich durch Waschen mit kochendem Wasser befreit werden kann. Sie enthält 81,26 Proc. Wismuth, 15,48 Proc. Sauerstoff und 3,26 Wasser, entsprechend der Formel BiO^5, HO . ARPPE. W.]

b. Mit *Salzbasen.* — Man kennt bloß einige Verbindungen der Wismuthsäure mit Alkali und Wismuthoxyd zugleich.

Wismuth und Wasserstoff.

Wasserstoff-Wismuth? — Führt man die — El. der Volta'schen Säule durch Wismuth in Wasser über, so wird es sogleich schwarz und überzieht sich mit schwarzen Dendriten. RUHLAND (*Schw.* 15, 417). [MEURER (*Arch. Pharm.* (2) 36, 33) gab an, dass eine gasförmige Verbindung von Wismuth und Wasserstoff entstände, wenn Zink auf verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure wirke, die Chlorwismuth enthielte. Dieses widerlegten SCHLOSSBERGER u. FÄRENIUS (*Ann. Pharm.* 51, 418). W.]

Wismuth und Kohlenstoff.

Kohlensaures Wismuthoxyd. — Durch doppelte Affinität. Weisses Pulver, weder in Wasser, noch in wässriger Kohlensäure löslich, weniger als 1 At. Kohlensäure haltend. — [Enthält genau 1 At. Kohlensäure. HEINTZ, LEFORT. — Doppelt kohlensaure Alkalien fällen in Wismuthlösungen $\text{BiO}^3, \text{CO}^2 + \text{HO}$. LEFORT (*Compt. rend.* 27, 268). W.]

Wismuth und Boron.

Boraxsaures Wismuthoxyd. — Weisses, sehr schwer in Wasser auflösliches Pulver.

Wismuth und Phosphor

A. *Phosphor-Wismuth.* — Das Metall nimmt nur wenig Phosphor auf, und zeigt dann vor dem Löthrohre eine kleine, grünliche Flamme.

PELLETIER. Es wird dadurch brüchiger und weniger blättrig. MARX (*Schw.* 58, 471). — Phosphorwasserstoffgas fällt aus salpetersaurem Wismuthoxyd ein schwarzes Phosphorwismuth, welches bei der Destillation allen Phosphor verliert. BERZELIUS. Vergl. LANDGREBE (*Schw.* 55, 100).

B. *Phosphorigsaures Wismuthoxyd*. — Der in Wasser gelöste und mit Ammoniak neutralisirte Dreifach-Chlorphosphor gibt mit der salzsauren Lösung des Wismuthoxyds, deren Säure durch Ammoniak möglichst abgestumpft ist, einen reichlichen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen in einer Retorte reines Wasserstoffgas entwickelt. H. ROSE.

C. *Gewöhnlich phosphorsaures Wismuthoxyd*. — Wässrige Phosphorsäure bildet mit Wismuthoxydhydrat theils ein weisses, unlösliches Pulver, zu einem weissen Email schmelzbar, theils ein in Wasser lösliches, krystallisirendes Salz. WENZEL.

D. *Pyrophosphorsaures Wismuthoxyd*. — Dieses, aus Wismuthsalzen durch pyrophosphorsaures Natron gefällt, löst sich in einem Ueberschusse desselben. STROMEYER. [SCHWARZENBERG mischte pyrophosphorsaures Natron und mit Essigsäure versetztes salpetersaures Wismuthoxyd und erhielt einen weissen, amorphen, voluminösen Niederschlag, der nach 24 Stunden sich in ein schweres krystallisches Pulver verwandelt hatte. Unter dem Mikroskop zeigte sich dieses als aus zwei verschiedenen Arten von Krystallen bestehend. Wismuthoxyd löst sich in kochendem pyrophosphorsauren Natron in beträchtlicher Menge (*Ann. Pharm.* 65, 2). W.]

E. *Metaphosphorsaures Wismuthoxyd*. — Man versetzt salpetersaure Wismuthlösung mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak. Der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. PERSOZ.

[*Tetrametaphosphorsaures*. Wismuthoxyd schmilzt leicht mit überschüssiger Phosphorsäure zum klaren Glase. Bei langsamem Erkalten und fortwährendem Umrühren scheidet sich das Salz krystallisch aus. — Unlöslich in Wasser. Gibt mit Schwefelnatrium kautschukähnliches tetrametaphosphorsaures Natron. FLEITMANN. L.]

[852]

Wismuth und Schwefel.

A. *Zweifach-Schwefelwismuth*. — Hierher scheint das Schwefelwismuth von Gregers Klack zu gehören. BERZELIUS (*Löthrohr* 136). — Wismuth lässt sich mit Dreifach-Schwefelwismuth nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, LAGERHIELM, WERTHER; lässt man ein Gemisch aus gleichen Theilen erkalten, so krystallisirt zuerst Zweifach-Schwefelwismuth heraus, welches das Nickel und Kupfer des käuflichen Wismuths aufgenommen hat, und von welchem sich das noch flüssige Metall abgießen lässt. — Durch Zusammenschmelzen von 10 Th. gereinigtem Wismuth mit 3 Th. Schwefel im Tiegel, 3maliges Umschmelzen des erhaltenen Gemisches mit frischem Schwefel in einer Probiertute, und rasches Erkalten erhält man eine strahlige Masse, in deren Innern sich eine Krystalldruse befindet. Quadratische Säulen mit abgestumpften Seitenkanten (*Fig.* 31, ohne e-e-Flächen); sehr dünne und lange Krystalle mit glänzenden Flächen. Spec. Gew. 7,29. Weissgrau, stark metallglänzend, leichter schmelzbar, als Dreifach-Schwefelwismuth. Sublimirt, bei abgehaltener Luft erhitzt, nur bei starker Hitze eine

Spur Schwefel. Entwickelt, bei Luftzutritt erhitzt, schweflige Säure.
WERTHER (*J. pr. Chem.* 27, 65; *Ausz. Pogg.* 57, 481).

		WERTHER.			WENZEL.
		Krystalle.		Strahlige Masse.	
Bi	213	86,93	86,20	86,34	85
2S	32	13,07	13,81	13,50	15
BIS ²	245	100,00	100,01	99,84	100

Dass das von WERTHER bereitete Schwefelwismuth BIS² sei, hierfür spricht sein größeres spec. Gewicht und die Analyse. Auffallend jedoch ist die, wie es scheint, gleiche Krystallform von BIS² und BIS³. Jedenfalls scheint sich durch Zusammenschmelzen des Wismuths mit Schwefel auch BIS³ bilden zu können, wie sich aus den unten folgenden Analysen des künstlichen Schwefelwismuths von LAGERHIELM und J. DAVY ergibt.

B. Dreifach-Schwefelwismuth. — Findet sich in der Natur als *Wismuthglanz*. — Bildet sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile. Fällt beim Versetzen der Wismuthoxydsalze mit Hydrothion oder einem Hydrothion-Alkali in braunschwarzen Flocken nieder. — X-System des natürlichen und künstlichen 2- u. 2-gliedrig. Gerade rhombische Säulen, an den Kanten abgestumpft. *Fig. 73*, jedoch statt der Zuspitzungsflächen bloß p-Fläche. $u^1 : u = 91^\circ$; $m : t = 134^\circ 30'$; leicht spaltbar nach t, undeutlich nach p und u. W. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 2, 181; auch *Pogg.* 11, 476). Spec. Gew. des natürlichen 6,4 bis 6,5; spec. Gew. des durch Hydrothion gefällten und bei abgehaltener Luft [unter Schwefelverlust?] geschmolzenen 7,001 KARSTEN. Licht bleigrau. Strengflüssiger als Wismuth. Das künstliche dehnt sich nach dem Schmelzen beim Erstarren stark aus. MARX.

[853]

		LAGERHIELM.		J. DAVY.	H. ROSK.
		künstl.		künstl.	Riddarhyttan.
Bi	213	81,61	81,62	81,8	80,98
3S	48	18,39	18,38	18,2	18,72
BIS ³	261	100,00	100,00	100,0	99,70

Beim jedesmaligen Umschmelzen des künstlichen Schwefelwismuths dringen aus der erstarrenden Masse Kugeln von metallischem Wismuth hervor. MARX (*Schw.* 58, 472; 59, 114). Das natürliche Dreifach-Schwefelwismuth, in einer Röhre erhitzt, gibt sublimirten Schwefel; auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es unter Kochen und lässt metallisches Wismuth. BERZELIUS. Bei Zusatz von kohlensaurem Natron wird das Wismuth vor dem Löthrohr leicht reducirt. — Salpetersäure löst aus dem Schwefelwismuth das Metall auf, unter Abscheidung des Schwefels. — Wasserdampf, über rothglühendes Schwefelwismuth geleitet, gibt Hydrothion, Wismuthoxyd und wenig Metall. REGNAULT. — Wasserstoffgas zersetzt das glühende Schwefelwismuth in Hydrothiongas und Metall, und Phosphorwasserstoffgas zersetzt es bei gelinder Wärme in Hydrothiongas, Phosphor und Metall. H. ROSE. Ueber das Verhalten zu Bleiglätte: BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 249).

C. Schwefligsaures Wismuthoxyd. — Wässrige schweflige Säure bildet mit Wismuthoxydhydrat ein weder in Wasser, noch in wässriger schwefliger Säure lösliches Salz, welches bei stärkerer Hitze seine Säure verliert. FOURCROY.

D. Schwefelsaures Wismuthoxyd. — **a. Einfach.** — 1. Durch Zersetzung von c mittelst Wassers. — 2. Man löst Wismuthoxyd in Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er gelb wird. HEINTZ. **W.** Weisses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Entwickelt beim Glühen schwefligsaures und Sauerstoffgas. GAY-LUSSAC.

			BERZELIUS.	HEINTZ.	
BiO^3	237	85,56	85,5	84,88	86,59
SO^3	40	14,44	14,5	15,12	13,41
$\text{BiO}^3, \text{SO}^3$	277	100,00	100,0	100,00	100,00 W.

Wird in Verbindung mit 2 At. Wasser erhalten durch Waschen von b mit Wasser. HEINTZ.

b. Zweifach. — Scheidet sich in kleinen, feinen Nadeln aus, wenn eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit schwefliger Säure vermischt wird. Verliert bei starkem Erhitzen Schwefelsäure und wird zu a. Wird auch durch Wasser zersetzt, und muss daher nicht durch Waschen mit Wasser, sondern durch Pressen zwischen Fließpapier gereinigt werden. HEINTZ.

			HEINTZ.		
BiO^3	237	68,85	68,40	68,36	68,38
2SO^3	80	23,30	23,79	24,16	24,12
3HO	27	7,85	7,81	7,48	8,05
$\text{BiO}^3, 2 \text{SO}^3 + 3 \text{Aq.}$	344	100,00	100,00	100,00	100,55 W.

c. Dreifach. — Bleibt als eine weisse Masse beim Erhitzen des Vitriolöls mit Wismuth, während sich schweflige Säure und selbst Schwefel entwickelt. Wird nach ARFVEDSON, mit Wasserstoffgas geglüht, zu reinem Wismuth. Zersetzt sich mit Wasser in a, welches ungelöst bleibt, und in c, welches sich auflöst.

			LAGERHIELM.	THOMSON.
BiO^3	237	66,39	66,35	66,67
3SO^3	120	33,61	33,65	33,33
$\text{BiO}^3, 3 \text{SO}^3$	357	100,00	100,00	100,00

d. Saures. — Die wässrige Lösung liefert beim Abdampfen Nadeln, dann eine trockne, zerfließliche Salzmasse, welche nach GAY-LUSSAC beim Erhitzen wasserhaltende Schwefelsäure entwickelt.

E. Schwefelkohlenstoff - Schwefelwismuth. — Hydrothiocarbonsaurer Kalk gibt mit Wismuthsalzen einen dunkelbraunen [854] Niederschlag, den er, im Ueberschusse zugefügt, wieder mit rothbrauner Farbe löst. BERZELIUS.

Wismuth und Selen.

Selen-Wismuth. — Beide Stoffe vereinigen sich beim Erwärmen, unter schwacher Feuerentwicklung, zu einer silberweissen Masse, von krystallischem Bruche, in der Rothglühhitze mit spiegelnder Oberfläche schmelzbar. BERZELIUS.

Wismuth und Iod.

A. Iod-Wismuth. — **a. Mit weniger Iod.** — Ein Gemenge aus gleichen Theilen Wismuth und Iod [ungefähr 1 At. Metall auf $1\frac{1}{2}$ At.

Iod] schmilzt beim Erhitzen zusammen, und sublimirt sich, selbst unter dem Schmelzpunct, in metallglänzenden Blättchen. Wasser, mit der Verbindung gekocht, wird gelb und sauer, und lässt braunes Wismuthoxyd-Iodwismuth. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 616). Das Gemenge von 213 Th. (1 At.) Wismuth und 378 Th. (3 At.) Iod liefert beim Erwärmen unter Wärmeentwicklung und Verflüchtigung von viel Iod eine graue spröde Masse, aus welcher Wasser etwas Hydriod, kein Wismuth, aufnimmt. RAMMELSBERG.

b. *Dreifach-Iodwismuth.* — Man fällt ein Wismuthsalz durch Iodkalium. Man kann das Wismuthsalz durch Essigsäure klar erhalten, oder erst mit Salzsäure versetzen, durch Wasser fällen und dann erst das Iodkalium zufügen; denn dieses zersetzt auch das basisch salzsaure Wismuthoxyd. Das gelbe Filtrat hält etwas Iodwismuth gelöst. — Brauner krystallischer Niederschlag. Wird beim Aussüßen etwas zersetzt; lässt sich gut trocknen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 166).

			RAMMELSBERG.
Bi	213	36,04	36,02 bis 37,10
3 J	378	63,96	
BIJ ³	591	100,00	

[Nach ARPPE ist die Iodverbindung, welche man beim Tropfen von salpetersaurem Wismuthoxyd in Iodkalium erhielt, mit salpetersaurem Wismuthoxyd verunreinigt. Wird aber eine Lösung von Iodwismuth in Hydriodsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht ein Niederschlag von reinem BIJ³. W.]

B. *Wismuthoxyd-Iodwismuth.* — Das kastanienbraune Pulver, welches beim Kochen des Iodwismuths a mit Wasser bleibt. — Zink und Eisen zersetzen es bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Concentrirte Kali- und Natron-Lauge und Strontianwasser zersetzen es völlig unter Abscheidung von Wismuthoxyd; verdünnte Kali- und Natron-Lauge, selbst in der Siedhitze, wässriges kohlen-saures Kali und Natron, Barytwasser und Kalkwasser zersetzen es nur theilweise. BERTHEMOT.

[C. *Hydriod-Iodwismuth.* — BIJ³ + HJ + 8 Aq. — Scheidet sich in rhombischen Oktaedern aus, wenn eine Lösung von Iodwismuth in Hydriodsäure über Vitriolöl verdunsten gelassen wird. — Diese Krystalle zersetzen sich mit Wasser, ohne Iod auszuscheiden, werden aber von Iodkalium vollständig gelöst. ARPPE. W.]

D. *Iodsaures Wismuthoxyd.* — Iodsäure und Iodsaures Kali geben mit salpetersaurem Wismuthoxyd einen weissen, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL. — Fällt man salpetersaure Wismuthlösung durch Wasser, und versetzt die vom einfach-salpetersauren Wismuthoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Iodsaurem Natron, so erhält man einen starken weissen, nicht in Wasser, sehr schwer in Salpetersäure löslichen [855] Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, kein gebundenes Wasser hält, und beim Erhitzen in der Retorte in Sauerstoffgas, Ioddampf und 39,65 Proc. geschmolzenen Rückstand zerfällt. Dieser hält ungefähr 5 At. Wismuthoxyd auf 1 At. Dreifach-Iodwismuth. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 568).

Wismuth und Brom.

A. *Brom-Wismuth.* — Das Wismuth verbindet sich mit dem Brom nicht so leicht und mit keiner solchen Wärmeentwicklung, wie das

Antimon. Man erhitzt das gepulverte Metall in einer unten zugeschmolzenen langen Röhre mit einem großen Ueberschuss von Brom. Das überschüssige Brom verdampft mit etwas Wismuth, und auf dem Boden der Röhre bleibt stahlgraues Bromwismuth, dem geschmolzenen Iod ähnlich, bei 200° mit hyacinthrother Farbe schmelzend, und nahe beim Dunkelrothglühen kochend. — Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und wird dadurch zu einem schwefelgelben gewässerten Bromwismuth. Durch gröfsere Mengen von Wasser wird es in reines wässriges Hydrobrom und in niederfallendes *Wismuthoxyd-Bromwismuth* zersetzt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 38, 323; *Ausz. Pogg.* 14, 113).

B. *Bromsaures Wismuthoxyd*. — Bei längerem Hinstellen von frischgefälltem Wismuthoxydhydrat mit wässriger Bromsäure erhält man ungelöstes Salz a und gelöstes Salz b. — a. *Zweidrittel*. — Weifses, nicht krystallisches Pulver, welches sein Wasser zwischen 150 und 160° verliert, sich bei höherer Temperatur mit Heftigkeit zersetzt, und gelbes Wismuthoxyd-Bromwismuth lässt. RAMMELSBURG.

	Gewässert.	RAMMELSBURG.	
3 BiO ³	711	70,97	70,82
2 BrO ⁵	236,8	23,64	23,39
6 H ^o	54	5,39	5,79
3 BiO ³ , 2 BrO ⁵ + 6 Aq	1001,8	100,00	100,00

b. Die saure Lösung, im Wasserbade verdunstet, entwickelt zuletzt Brom und Sauerstoffgas, und lässt wenig, an der Luft zerfließliches, Salz. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 76).

Wismuth und Chlor.

A. *Chlorwismuth*. — *Wismuthbutter*. — 1. Wismuthpulver verbrennt im Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur mit blassblauem Lichte zu Chlorwismuth. — 2. Man erhitzt 1 Th. Wismuth mit 2 Quecksilbersublimat. — 3. Man dampft das salzsaure Wismuthoxyd ab, und destillirt den Rückstand bei abgehaltener Luft. — Bräunlich- oder graulich-weiß, undurchsichtig, von körnigem Gefüge; sehr leicht zu einer öligen Flüssigkeit schmelzbar, J. DAVY; verflüchtigt sich bei mäfsiger Hitze, H. DAVY. — Spec. Gew. des Dampfes = 11,35 JACQUELAIN. — Erzeugt bei jedesmaliger Destillation in Luft-baltenden (nicht in Kohlensäure-baltenden) Gefäfsen etwas [856] Wismuthoxyd - Chlorwismuth in weifsen Glimmerblättchen. JACQUELAIN. — Wird durch Vitriolöl nur bei hoher Temperatur, unter heftigem Aufbrausen, in salzsaures Gas und in schwefelsaures Wismuthoxyd zersetzt. A. VOGEL. Zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure, welche etwas Wismuthoxyd gelöst enthält, und in Wismuthoxyd - Chlorwismuth.

J. DAVY.				
Bi	213	66,73	66,4	
3 Cl	106,2	33,27	33,6	
BiCl ³	319,2	100,00	100,0	
Maafs. Spec. Gew.				
Wismuthdampf?	1	29,5344	= 1/4	7,3836
Chlorgas	6	14,7258	= 1 1/2	3,6814
Chlorwismuthdampf	4	44,2602	= 1	11,0650

Gewässertes Chlorwismuth oder **dreifach-salzsaurer Wismuthoxyd**. — Schiefst beim Abdampfen des sauren salzsauren Wismuthoxyds in Säulen an, durch Erhitzen in Wasser und Chlorwismuth, durch Wasser in Wismuthoxyd-Chlorwismuth und in Wismuthoxyd-haltende verdünnte Salzsäure zerfallend.

B. Wismuthoxyd-Chlorwismuth. — *Wismuthoxydchlorür, basisch salzsaures Wismuthoxyd*. — 1. Man leitet über schmelzendes Chlorwismuth Wasserdampf, und entfernt dann durch stärkeres Erhitzen das noch beigemengte Chlorwismuth. — 2. Man destillirt Chlorwismuth in lufthaltenden Gefäßen. JACQUELAIN. — 3. Man zersetzt Chlorwismuth mit Wasser, und wäscht aus. — 4. Man fällt salpetersaure Wismuthlösung durch Kochsalz, Chlorkalium oder nicht zu viel verdünnte Salzsäure. Ein Ueberschuss des wässrigen Chlorkaliums löst den Niederschlag wieder auf; nach dem Auswaschen und Trocknen desselben wirkt es nicht mehr lösend. BUCHOLZ.

Weiß, krystallisch, wird bei jedesmaligem Glühen gelb, JACQUELAIN, schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung, GROUVELLE, JACQUELAIN. — Wird durch erhitztes Vitriolöl in schwefelsaures Wismuthoxyd verwandelt. Wird durch Chlorgas in dunkler Rothglühhitze in Sauerstoffgas und Chlorwismuth zersetzt, welches sich ohne Rückstand verflüchtigt. Wird nur durch heißes concentrirtes Kali in Wismuthoxyd und Chlorkalium zersetzt. JACQUELAIN. Das abgeschiedene Oxyd, obgleich frei von Chlor, ist nicht gelb, sondern grauschwarz, und bleibt es bei schwachem Glühen, wird aber beim Schmelzen gelb. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 456; auch *Br. Arch.* 39, 41). Verdünntes Kali, selbst beim Kochen, entzieht kein Chlor, A. STROMEYER, JACQUELAIN, oder nur einen Theil, WARINGTON (*Phil. Mag. Ann.* 9, 30). — Löst sich in heißer Salpetersäure und bleibt beim Abdampfen unverändert zurück. JACQUELAIN. Löst sich in Salzsäure zu C. Löst sich durchaus nicht in Wasser. H. ROSE.

		JACQUELAIN.		PHILLIPS.	Oder:			
3Bi	639	80,56	79,95	78,19	BiCl ³	319,2	40,24	
3Cl	106,2	13,39	13,45	13,32	2BiO ³	474	59,76	
6O	48	6,05	6,60					
BiCl ³ , 2BiO ³		793,2	100,00	100,00		793,2	100,00	

[Zersetzt sich durch starkes Erhitzen in sich verflüchtigendes Chlorwismuth und ein Salz mit noch größerem Oxydgehalt, welches $\text{BiCl}^3 + 6\text{BiO}^3$ zu sein scheint. ARPPE.

Nach HEINTZ enthält das durch Vermischen der salzsauren Lösung mit Wasser erhaltene Salz 1 At. Wasser: $\text{BiCl}^3, 2\text{BiO}^3 + \text{H}_2\text{O}$. W.]

C. Wässriger salzsaures Chlorwismuth oder **saures salzsaures Wismuthoxyd**. — Durch Auflösen des Metalls in Salpetersalzsäure, oder des Chlorwismuths oder Wismuthoxyds in Salzsäure. Die farblose Lösung lässt, wenn sie keinen zu großen Ueberschuss an Säure hält, bei Wasserzusatz die Verbindung B fallen. Mit salzsaurem Zinnoxidul gibt sie nach A. VOGEL einen zeisigrünen Niederschlag.

Wismuth und Fluor.

Fluor-Wismuth. — Fällt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als ein weißes Pulver nieder. BERZELIUS.

Wismuth und Stickstoff.

A. Salpetersaures Wismuthoxyd. — a. *Einfach.* — *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthweiss, Schminkweiss, Perlweiss, Magisterium Bismuthi, Blanc d'Espagne.* — Man zersetzt b oder c durch Wasser, oder durch eine unzureichende Menge von Alkali; oder man kocht c mit überschüssigem Wismuth, [oder erhitzt b einige Stunden lang auf 148,7°. GLADSTONE. W.] — Meistens sättigt man verdünnte Salpetersäure in der Wärme mit Wismuth, welches, um es von Arsen zu befreien, zuvor mit $\frac{1}{16}$ Salpeter zu schmelzen ist, (*J. Pharm.* 18, 688), verdünnt mit etwas Wasser, so dass noch kein bleibender Niederschlag erfolgt, aber die zerfressende Wirkung der Lösung auf das Papier hinreichend geschwächt wird, filtrirt durch ein doppeltes Filter, und fällt mit einer Wassermenge, welche das 30- bis 100-fache des gelösten Wismuths beträgt. Bei zu wenig Wasser ist die Fällung weniger vollständig; bei zu viel löst sich wieder eine sehr kleine Menge des Niederschlags. Dieser wird auf dem Filter mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Das Filtrat setzt beim Erwärmen feine Krystalle ab, nach DUFLOS jedoch nur in dem Falle, wenn die Salpetersäure, auch nur eine Spur, Salzsäure hält. Kochsalz fällt aus dem Filtrate nach PHILLIPS Wismuthoxyd-Chlorwismuth. — DUFLOS (*Schw.* 68, 191; *N. Br. Arch.* 23, 307) löst 1 Th. Krystalle des Salzes b in 2 bis 3 warmem Wasser, filtrirt von dem etwa ungelöst bleibenden arsensauren Wismuthoxyd ab, gießt das Filtrat unter Umrühren in seine 24fache Menge heissen Wassers, subsidirt und decanthirt, rührt den Bodensatz mit frischem Wasser auf, subsidirt und decanthirt, und trocknet den Niederschlag zwischen vielfachem Fließpapier auf einem Ziegelstein. Er ist frei von Arsen. — Das gewöhnliche Magisterium hält häufig Arsen. Es liefert dann, mit Zink und Salzsäure im Apparat von MARSH behandelt, Arsenwasserstoffgas. CHEVALIER (*J. Pharm.* 13, 383), REINSCH (*Repert.* 64, 206).

Sehr zarte, seidenglänzende Nadeln und Schuppen, oder, bei der Darstellung aus den Krystallen, schwach perlglänzendes lockeres Pulver. Röthet feuchtes Lackmuspapier. — Verwandelt sich bei zu langem Auswaschen mit Wasser, besonders mit heissem, in ein basischeres Salz. HERBERGER, BUCHNER (*Repert.* 55, 289 u. 306). Lässt beim Glühen Wismuthoxyd. [858] Färbt sich mit salzsaurem Zinnoxidul pomeranzengelb, und nach einigen Tagen, oder beim Kochen sogleich, braun, dann schwarz. A. VOGEL. s. *Suboxyd* (II, 827). — Löst sich nicht, oder sehr wenig in Wasser, welches beim Sieden nach DUFLOS ein saureres Salz entzieht und ein basischeres zurücklässt. — Es schwärzt sich nicht im Sonnenlicht, ausser wenn es Chlorsilber hält, KLAPROTH, BUSCH (*Br. Arch.* 24, 341), oder wenn ihm Filterpapier anhängt, WITTSTEIN (*Repert.* 74, 243).

	HERBERGER.		DUFLOS.		GROUVELLE.		PHILLIPS.		MENI-GAUD.	
									Bei 100° getr.	
BiO ³	237	79	79,70	80,00	81,37	81,92	85,33			
NO ⁵	54	18	14,44	13,58	13,97	18,36	14,67			
HO	9	3	5,86	6,42	4,66					
BiO ³ , NO ⁵ + Aq	300	100	100,00	100,00	100,00	100,28	100,00			

Magisterium, durch Fällen der Auflösung des krystallisirten Salzes b in Salpetersäure durch Wasser erhalten, und nach dem Trocknen an der Luft einige Wochen lang den Tag über der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, und über Nacht in eine Vitriolöl haltende Flasche eingeschlossen, wobei es fortwährend aber langsam an Gewicht abnahm, lieferte mir 80,67 Proc. Wismuthoxyd und 2,92 Proc. Wasser, also 16,41 Salpetersäure. Das Wasser wurde bestimmt, indem die Dämpfe, welche das Magisterium beim Glühen in einer Röhre entwickelte, zuerst durch glühendes Kupfer, dann in ein Chlorcalciumrohr geleitet wurden; das hier angesammelte Wasser war geruchlos. Wenn auch hierbei etwas zuviel

Oxyd erhalten wurde, weil vielleicht durch das lange Erhitzen ein Theil des Salzes zersetzt war, so beweist dieser Versuch wenigstens, dass auch das lange bei 100° getrocknete Salz wesentlich Wasser hält, den Angaben von PHILLIPS und MENIGAUD entgegen. — [GLADSTONE fand, dass das durch Erhitzen des krystallisirten dreifach-salpetersauren Wismuthoxydes auf 300° erhaltene Salz auch 1 At. Wasser enthält. Seine Analyse gibt 79,23 Proc. Wismuthoxyd, 18,49 Proc. Salpetersäure und 3,22 Wasser (als Mittel aus 4 Bestimmungen); das Wasser wurde auf die soeben beschriebene Weise, und der Stickstoff nach der bei organischen Analysen gebräuchlichen absoluten Methode bestimmt, und hieraus die Salpetersäure berechnet; das Wismuthoxyd wurde durch Glühen des Salzes im Platintiegel bestimmt.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften der basischen salpetersauren Wismuthsalze sind kürzlich von BECKER untersucht worden (*Arch. Pharm.* 55, 31 u. 129; *Ausz. Ann. Pharm.* 68, 282), dessen Untersuchungen von dem oben Mitgetheilten bedeutend abweichen. Er findet, dass das durch Behandeln des dreifach-salpetersauren Wismuthoxydes mit kaltem Wasser erhaltene Salz 2 At. Wasser enthält, und dass es immer von derselben Zusammensetzung erhalten wird, mag man zu seiner Darstellung krystallisirtes dreifach-salpetersaures Wismuthoxyd oder eine saure Lösung anwenden, und ferner, dass dasselbe basische Salz beim Digeriren einer concentrirten Lösung von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd mit metallischem Wismuth erhalten wird. Er fand folgende Zusammensetzung:

B E C K E R.					
			a	b	c
BiO^3	237	76,65	77,33	77,51	77,47
NO^5	54	17,53	17,20	17,23	17,09
$2\text{H}_2\text{O}$	18	5,82	5,47	5,26	5,44
$\text{BiO}^3, \text{NO}^5 + 2\text{Aq}$	309	100,00	100,00	100,00	100,00

a und b durch Wasser gefällt; c durch Digeriren von Wismuthpulver mit der Lösung von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd erhalten. — Das Salz verliert beim Erhitzen auf 100° die Hälfte des Wassergehaltes, wie schon HEINTZ gezeigt hat.

Frisch gefällt löst es sich etwas in Wasser, namentlich in salpetersäurehaltigem. Wenn man daher nach der Fällung die darüberstehende Flüssigkeit mit einer großen Menge Wasser versetzt, so löst sich der entstandene Niederschlag vollkommen wieder auf; nach einiger Zeit aber — deren Länge von der Temperatur und dem Gehalte an freier Säure abhängt — setzt sich ein basisches Salz daraus ab. Wenn die Lösung freie Salpetersäure enthielt und kalt war, so besteht dasselbe aus $5\text{BiO}^3, 4\text{NO}^5 + 9\text{Aq}$. Dieses ist nach BECKER das wahre Magisterium Blismuthi, insofern auch bei den gewöhnlichen Bereitungsweisen dieses Salzes (II, 838) beim Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter diese Veränderung eintritt. Ein Theil des Niederschlags löst sich übrigens beim Waschen auf und scheidet sich wieder aus, wenn das Filtrat einige Zeit stehen gelassen wird. Die Abnahme des Niederschlags beim Auswaschen hat jedoch ihren Grund weniger in einer wirklichen Auflösung, als in der mechanischen Beschaffenheit des gefällten einfach-salpetersauren Wismuthoxyds, welches aus feinen, leichten Blättchen besteht, die vom Wasser leicht fortgewaschen werden, während das wahre Magisterium dicke kurze Säulen bildet. Um einen Verlust zu vermeiden, muss man daher den Niederschlag durch Decanthiren auswaschen, nachdem man die saure Flüssigkeit weggegossen hat. Die Analyse des nach der obigen Angabe erhaltenen Magisterium gab folgendes Ergebniss:

B E C K E R.				
5BiO^3	1185	79,91	79,85	80,18
4NO^5	216	14,62	14,52	14,58
$9\text{H}_2\text{O}$	81	5,47	5,63	5,26
$5\text{BiO}^3, 4\text{NO}^5 + 9\text{Aq}$	1482	100,00	100,00	100,02

Diese Analyse stimmt sehr nahe mit der HERBERGERS überein (II, 839) Diese letztere passt besser zu der soeben angegebenen Formel, als mit der des

einfach-sauren Salzes oder mit der von HERBERGER selbst aufgestellten: $4\text{BiO}^3, 3\text{NO}^5 + 9\text{Aq.}$

Das Magisterium Bismuthi ist in kaltem Wasser nicht merklich löslich, es wird ihm aber dadurch Säure und eine geringe Menge Oxyd entzogen; heisses Wasser verwandelt es in ein schweres schmutziggelbes Pulver. Der Rückstand, welcher bei langem Kochen bleibt, enthält immer noch 1 At. Säure, die vom Wasser nicht vollständig ausgezogen werden kann.

Ein Salz, welches Base und Säure in denselben Verhältnissen, aber ausserdem noch 12 At. Wasser enthält, erhält man beim Verdampfen einer Lösung von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd bei starker Hitze. Das Salz scheidet sich in Krystallkrusten aus, die beim Pressen zwischen Fließpapier sich in ein hartes, glänzendes Krystallpulver verwandeln. Es enthält 78,49 BiO^3 , 13,96 NO^5 und 7,55 Wasser, entsprechend der Formel: $5\text{BiO}^3, 4\text{NO}^5 + 12\text{Aq.}$

Wenn man den bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf das dreifach-salpetersaure Wismuthoxyd entstehenden Niederschlag mit einer freien Säure erhitzt, oder dieselbe saure Lösung in heisses Wasser gießt, so scheidet sich ein sehr lockeres weisses Pulver aus, welches 80,24 BiO^3 , 15,43 NO^5 und 4,33 Wasser enthält, entsprechend der Formel: $6\text{BiO}^3, 5\text{NO}^5 + 9\text{Aq.}$ Dieses Salz wird durch Wasser leichter als das Magisterium zersetzt. Wenn man es so lange mit Wasser wäscht, als das Filtrat sauer reagirt, so besteht der Rückstand aus ungleich grossen Säulen und bildet ein schweres, nicht vollkommen weisses Pulver. Dieses besteht aus $4\text{BiO}^3, 3\text{NO}^5 + 9\text{Aq.}$ und ist folglich mit dem nach DUFLOS' Methode bereiteten Magisterium identisch.

Wenn man endlich das einfach-salpetersaure Wismuthoxyd von aller daran haftenden sauren Flüssigkeit befreit und mit säurefreiem Wasser behandelt, so löst es sich darin vollständig auf; die Flüssigkeit wird aber nach einiger Zeit milchig und setzt nach langem Stehen ein weisses amorphes Pulver ab, das aus $5\text{BiO}^3, 3\text{NO}^5 + 8\text{Aq.}$ besteht. Dieses Salz bildet sich wahrscheinlich zugleich mit dem wahren Magisterium, wenn man eine zu grosse Menge Wasser anwendet und den grössten Theil der sauren Flüssigkeit entfernt. W.] [Vergl. hierüber JANSSEN (N. Br. Arch. 68, 1). L.]

b. *Dreifach.* — Man löst das Metall in warmer Salpetersäure, und stellt die abgedampfte Lösung in die Kälte. — Wasserhelle, schiefe 6- und 8-seitige Säulen, mit mehreren Flächen beendigt, die dem 1- u. 1-gliedrigen Systeme anzugehören scheinen. — Die Krystalle zerfallen bei 100° in einen festen Theil und in einen flüssigen, welcher beim Erkalten rasch erstarrt. GRAHAM. Sie entwickeln bei der Destillation wasserhaltende Salpetersäure und lassen zuerst Salz a, dann reines Oxyd. BERZELIUS. Schon bei 87° verlieren sie an der Luft soviel Wasser und Säure, dass sie zu basischem Salze werden, und dann bis zu 260° erhitzt, kaum noch etwas verlieren. Der Verlust beträgt im Ganzen 32,47 Proc., und es bleiben 67,53 Proc. Salz a. GRAHAM (Ann. Pharm. 29, 16). [Diese Zahlen passen nicht genau, wie LEBIG mit Recht bemerkt.] [Nach GLADSTONE werden sie bei 150° zu $\text{BiO}^3, \text{NO}^5 + \text{Aq.}$ (II, 838), und dieses verliert beim Erhitzen auf 260° seine Säure und Wasser. W.] — Die Krystalle verpuffen schwach, mit rothen Funken, auf glühenden Kohlen; lebhafter beim Reiben mit Phosphor. BRUGNATELLI. Sie lösen sich in verdünnter Salpetersäure vollständig, aber in reinem Wasser nur theilweise, als Salz c, während Salz a zurückbleibt. Bei wenig Wasser erhält man weniger Salz a, und die erhaltene Lösung gibt mit mehr Wasser einen neuen Niederschlag desselben. Bei einer genugsamen Wassermenge liefern nach GROUVELLE (Ann. Chim. Phys. 19, 141) 100 Th. Krystalle gegen 54 Th. Salz a. 100 Th. Krystalle liefern mit 50 Th. Wasser 16, mit 100 Wasser 18, mit 200 Wasser 27, mit 400 Wasser 32, mit 800 Wasser 39, mit 1200 Wasser 43 und mit 1600 bis 12800 Wasser 45 Th. Salz a. DUFLOS. [859] Die mit 1600 bis 12800 Wasser erhaltene Flüssigkeit trübt sich nach dem Filtriren beim Erwärmen unter Absatz neuer Krystallschuppen von Salz a. DUFLOS.

	Krystallisirt.		DUFLOS.	BERZELIUS.	GRAHAM.
BiO^3	237	49,38	48,3	48,8	
3NO^5	162	33,75	33,5	33,7	49,49
9H^0	81	16,87	18,2	17,5	
$\text{BiO}^3, 3\text{NO}^5 + 9\text{Aq}$	480	100,00	100,0	100,0	

c. *Wässriges saures salpetersaures Wismuthoxyd.* — *Salpetersaure Wismuthlösung.* — Durch Auflösen von Wismuth, oder Wismuthoxyd oder Salz a oder Salz b in Salpetersäure. Je stärker die Säure, desto mehr Wismuthoxyd kann die Lösung enthalten, und Wasser fällt daraus noch Salz a, wofern sie nicht einen grossen Ueberschuss an Salpetersäure hält. Die durch eine grössere Wassermenge gefällte Lösung hält noch 7 Th. Wismuthoxyd auf 19,15 Salpetersäure = 1 At. Wismuthoxyd auf 12 Salpetersäure; dampft man diese Flüssigkeit so behutsam ab, dass sie keine Salpetersäure verliert, so bleibt ein nicht krystallisirender Syrup, welcher sich mit Wasser ohne Trübung mischt. DUFLOS. — Zusatz von Essigsäure zur salpetersauren Wismuthlösung hebt ihre Fällbarkeit durch Wasser.

Das Wismuthoxyd ist, in frischgefälltem Zustande, nicht merklich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak löslich (II, 828 unten).

B. *Iodwismuth-Ammoniak.* — 100 Th. (1 At.) Iodwismuth, in einem Strom von Ammoniakgas erwärmt, nehmen 9,505 Th. (etwas über 3 At.) Ammoniak auf, und verwandeln sich in eine ziegelrothe Masse, welche an Wasser, ohne Aenderung der Farbe, Hydriod-Ammoniak abtritt. RAMMELSBERG.

C. *Chlorwismuth-Ammoniak.* — Chlorwismuth absorbirt das Ammoniakgas bei gelinder Erwärmung. PERSOZ.

D. *Chlor-Wismuthammonium oder Chlorwismuth-Salmiak.* — Die Lösung von 319,2 Th. (1 At.) Chlorwismuth und 106,8 Th. (2 At.) Salmiak liefert beim Verdunsten doppelt 6seitige Pyramiden, mit denen des Dreifach-Chlorantimon-Salmiaks (II, 777) isomorph. JACQUELAIN.

	Krystallisirt.		JACQUELAIN.	Oder:		
2NH^4	36	8,45		$2\text{NH}^4\text{Cl}$	106,8	25,07
Bi	213	50,00	49,78	BiCl^3	319,2	74,93
5Cl	177	41,55	41,89			
$2\text{NH}^4\text{Cl} + \text{BiCl}^3$	426	100,00			426	100,00

[Eine Lösung von 6 At. Salmiak und 1 At. Chlorwismuth gibt $3\text{NH}^4\text{Cl} + \text{BiCl}^3$ in rhombischen Tafeln. ARPPE. W.]

Das Wismuthoxydhydrat und das kohlensaure, phosphorsaure und einfachsalpetersaure Wismuthoxyd lösen sich in frischgefälltem Zustande leicht in wässrigem Salmiak, nicht in salpetersaurem Ammoniak. BRETT (*Phil. Mag. J.* 10, 98 u. 335).

Wismuth und Kalium.

A. *Wismuth-Kalium.* — a. 4 Maafse Wismuthpulver vereinigen sich leicht mit 1 Maafs Kalium bei dem Schmelzpunkte dieses Metalls zu einem spröden, leicht schmelzbaren Gemisch von feinblättrigem Gefüge; sich an der Luft oxydierend, [860] mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren aufbrausend. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. Das erhaltene Gemisch ist zinnweiss und feinkörnig; es dehnt sich, nach dem Schmelzen erstarrend, nicht aus; es durchbohrt elserne Löffel, worin es geschmolzen wird. MARX (*Schw.* 58, 463). — b. Man glüht 2 Stunden lang heftig, in

einem verschlossenen Tiegel, ein mit Kienrufs bedecktes Gemenge von Wismuth mit gleichviel Weinstein, VAUQUELIN (*Schw.* 21, 221); oder von 120 Wismuth, 60 verkohltem und etwas geröstetem Weinstein, und 1 Salpeter, SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200). — Das von SERULLAS dargestellte sprüht beim Schneiden mit der Scheere Funken; schmilzt und verbrennt lebhaft, so wie man es zerstößt, und dreht sich auf mit mit Wasser bedecktem Quecksilber sehr lebhaft. — 10 Th. Wismuth geben mit 5 verkohltem Weinstein und 1 Kienrufs eine pyrophorische Masse, welche sich mit Wasser unter schwacher Fulmination entzündet. SERULLAS.

[B. *Wismuthsaures Kali.* — $\text{K}_2\text{O}, 2\text{BiO}^3 + \text{Aq.}$ — Wismuthsäurehydrat löst sich etwas in kochender Kalilauge. Säuren fällen aus der farblosen Lösung einen weissen oder röthlichen Niederschlag, dessen unlöslicher rother Theil die oben angeführte Zusammensetzung hat. ARPPE.

C. *Schwefelsaures Wismuthoxyd-Kali.* — $\text{BiO}^3, 3\text{SO}^3 + 3\text{K}_2\text{O}, \text{SO}^3$. — Man setzt einen grossen Ueberschuss von schwefelsaurem Kali zu einer sehr concentrirten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure: Bei verdünnten Lösungen schelet der Niederschlag ein Gemenge verschiedener Salze zu sein. W.]

D. *Wismuthsaures Wismuthoxyd-Kali.* — a. *Ochergelbes.* — Man schmelzt 5 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, bis es ruhig fliesst, trägt 1 Th. Wismuthoxyd hinein, und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang, immer stärker. Das Oxyd wird grünlich, und löst sich im Verhältniss, als es sich durch den vom Kali aufgenommenen Sauerstoff der Luft oxydirt, zu einer durchsichtigen dunkel ochergelben Flüssigkeit auf. Diese gesteht beim langsamen Erkalten zu einer, dem Avanturin ähnlichen, an feinen Krystallschuppen reichen Masse. Anhaltendes Waschen mit Wasser entzieht dem Gemische den grössten Theil des Kali's und lässt die (nach BUCHOLZ u. BRANDES ochergelbe) Verbindung zurück, jedoch mit Silber des Tiegels gemengt. JACQUELIN. — Bei Anwendung von zuviel Wismuthoxyd bleibt ein Theil desselben auf dem Boden des Tiegels in Nadeln krystallisiert, zurück. JACQUELAIN.

			Oder:	JACQUELAIN.		
KO	47,2	2,39	KO	47,2	2,39	2,26
6BiO ³	1422	71,99	8Bi	1704	86,27	86,16
2BiO ⁵	506	25,62	2SO	224	11,34	11,56
KO,6BiO ³ ,2BiO ⁵	1975,2	100,00		1975,2	100,00	99,98

Bei JACQUELAIN's Analyse ist das beigelegte Silber abgezogen; die Verbindung enthält nach ihm auch etwas Wasser.

Die Verbindung ist luftbeständig; sie entwickelt schon bei 125° Wasser, dann bei 145 Sauerstoffgas, und ist nach dem Glühen in ein zerflüssliches Gemenge von Wismuthoxyd und Kali verwandelt. Bei der Bereitung des Salzes entsteht wohl zuerst eine Kali-reichere Verbindung, welche auch in starker Glühhitze keinen Sauerstoff verliert; aber diese wird durch das Waschwasser in die Kali-ärmere Verbindung verwandelt. — Das Salz entwickelt mit sehr verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Essig-Säure Sauerstoffgas. Es löst sich in schmelzendem Kalihydrat augenblicklich, während Wismuthoxyd sich nur langsam löst, im Verhältnisse als der Sauerstoff der Luft vom Kali auf dasselbe übertragen wird. JACQUELAIN.

[861] b. *Braunes*. — *Bismuthate puce de potasse*. — 1. Man kocht, durch Glühen des salpetersauren Wismuthoxyds erhaltenes, Oxyd längere Zeit mit Chlorkali oder Chlornatron, durch Fällen des Chlorkalks mit kohlensaurem Kali oder Natron dargestellt, bis das Oxyd erst braun-gelb, dann schwarzbraun geworden ist, und wäscht es mit Wasser aus. Wismuthoxydhydrat oxydirt sich langsamer, als trocknes Oxyd; salpetersaures Wismuthoxyd liefert, auch bei Zusatz von überschüssigem Kali zum Chlorkali, die Verbindung, mit Wismuthoxyd-Chlorwismuth verunreinigt. A. STROMEYER. — 2. Man vertheilt 6 Th. Oxyd oder Oxydhydrat in einer Lösung von 40 Th. Kalihydrat in 500 Th. Wasser, leitet zwischen 90 und 100° unter Schütteln einen raschen Strom von Chlorgas hindurch, jedoch so, dass das Kali überschüssig bleibt, und erhitzt, wenn sich das Oxyd in einigen Minuten braun gefärbt hat, kurze Zeit bis zum Kochen, wäscht durch Decanthiren, und trocknet bei 100°. — Flohbraunes Pulver. JACQUELAIN.

			Oder :		JACQUELAIN.	
KO	47,2	4,52	KO	47,2	4,52	4,63
2BiO ³	474	45,35	4BiO ³	948	90,70	89,86
2BiO ⁵	506	48,41	40	32	3,06	3,28
2HO	18	1,72	2HO	18	1,72	2,22
KO, BiO ³ + 2BiO ³ , BiO ⁵ + 2 Aq			1045,2 100,00		1045,2 100,00 99,99	

Nach JACQUELAIN: 2KO,8BiO⁴ + 5 Aq. [HEINTZ vertheilte Wismuthoxyd in so starker Kalilösung, dass sie beim Erkalten erstarrte, und leitete Chlorgas hindurch, doch so, dass ein Ueberschuss von Kali blieb. Er erhielt einen ochergelben Körper, den er als eine Verbindung von Wismuthhyperoxyd mit Kali und Wasser betrachtet: KO,BiO⁴ + 3HO. W.]

c. *Purpurfarbiges*. — *Bismuthate pourpre de potasse*. — Man vertheilt 6 Th. Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat in der gesättigten Lösung von 40 Th. Kalihydrat in kaltem Wasser, und leitet, wie bei b, Chlor hindurch. Sobald das Oxyd erst ochergelb, dann braunroth geworden ist, unterbricht man das Durchleiten des Chlors, kocht die Flüssigkeit einige Minuten, decanthirt kochend, und wäscht den Bodensatz durch Decanthiren erst mit Weingeist, dann mit Wasser. Wollte man sogleich Wasser anwenden, so würde dieses das im kohlensauren Kali gelöste Wismuthoxyd fällen. — Purpurfarbiges Pulver. JACQUELAIN.

			Oder :		JACQUELAIN.	
KO	47,2	5,91	KO	47,2	5,91	5,22
BiO ³	237	29,65	3Bi	639	79,96	81,22
2BiO ⁵	506	63,31	130	104	13,00	12,18
HO	9	1,13	HO	9	1,13	1,36
KO,BiO ⁵ + BiO ³ ,BiO ⁵ + Aq			799,2 100,00		799,2 100,00 99,98	

Nach JACQUELAIN: 2KO,7BiO⁴ + 3 Aq, was der Analyse allerdings genauer entspricht.

[E. *Iod-Wismuthkalium*. — 2KJ,BiJ³ + 4HO. — Man mischt die Lösung von Dreifach-Iodwismuth und Iodkalium, und lässt verdunsten. — Dünne rhombische Tafeln. Beim Verdunsten einer Lösung von Iodwismuth in Hydriodsäure und Iodkalium erhält man kleine, schwarze, leicht lösliche Krystalle, die beim Erhitzen Iod verlieren und sich in einen rothen Körper verwandeln, der aus 4KJ + BiJ³ besteht; die schwarzen Krystalle sind wahrscheinlich 4KJ + BiJ³ + HJ. ARPPE. W.]

F. *Chlor-Wismuthkalium*. — Man dampft die wässrige Lösung von 149,2 Th. (2 At.) Chlorkalium und 319,2 Th. (1 At.) Chlorwismuth langsam zur Krystallhaut ab, und lässt erkalten. Rhombische Oktaeder. JACQUELAIN.

	Krystallsirt.		JACQUELAIN.		Oder:	
2K	78,4	15,27	15,22	2KCl	149,2	29,06
Bi	213	41,49	41,70	BiCl ³	319,2	62,18
5Cl	177	34,48	34,84	5HO	45	8,76
5HO	45	8,76	8,24			
2KCl, BiCl ³ + 5 Aq	513,4	100,00	100,00		513,4	100,00

[Nach ARPPE erhält man 2KCl, BiCl³ auch beim Auflösen von 3 At. Chlorkalium und 2 At. Wismuthoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Verfährt man auf ähnliche Weise mit 2 At. Chlorkalium und 1 At. Wismuthoxyd, so erhält man die Verbindung 3KCl, BiCl³. W.]

[862]

Wismuth und Natrium.

A. *Wismuth-Natrium*. — 4 Maafs Wismuthpulver vereinigen sich mit 1 Maafs Natrium erst über dem Schmelzpunkte des Wismuths zu einer gelbgrauen, sehr spröden, feinkörnigen Masse, welche schwieriger als Wismuth schmilzt, und welche sich schnell an der Luft oxydirt, und mit Wasser und wässrigen Säuren stark aufbraust. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Die Verbindung von 4 Maafs Wismuthpulver und 1 Maafs Natrium erfolgt noch ziemlich weit unter dem Schmelzpunkte des Wismuths, unter heftiger Feuerentwicklung. Die Legirung ist stahlgrau ins Zinnweisse, grofsblättrig, schmilzt leichter als Wismuth, und dehnt sich beim Erstarren nach dem Schmelzen aus; doch schwächer als Wismuth. In Wasser und wässrigen Säuren entwickelt sie nur kurze Zeit Wasserstoffgas, sich mit einem schwarzen Pulver bedeckend; hierauf umgeschmolzen, braust sie wieder einige Zeit in Wasser auf. MARX (*Schw.* 58, 462). — Auch durch Glühen von Wismuth mit verkohlter Seife erhält man diese Legirung. SERULLAS.

B. *Wismuthsaures Wismuthoxyd-Natron*. — Das Wismuthoxyd verhält sich beim Schmelzen mit Natronhydrat und bei der Behandlung mit wässrigem Natron und Chlor auf ähnliche Weise, wie mit Kalihydrat und mit wässrigem Kali und Chlor. A. STROMAYER, FREMY.

C. *Chlor-Wismuthnatrium*. — Durch Abdampfen und Erkalten der wässrigen Lösung von 117,2 Th. Kochsalz und 319,2 Chlorwismuth. Undeutliche, zerfliefsliche Säulen. JACQUELAIN.

	Krystallsirt.		JACQUELAIN.		Oder:	
2Na	46,4	9,46	9,8	2NaCl	117,2	23,90
Bi	213	43,44	43,5	BiCl ³	319,2	63,09
5Cl	177	36,09	35,8	6HO	54	11,01
6HO	54	11,01	10,9			
2NaCl, BiCl ³ + 6 Aq	490,4	100,00	100,0		490,4	100,00

[Beim Verdunsten einer Lösung von 3 At. Chlornatrium und 2 At. Wismuthoxyd in Salzsäure erhielt ARPPE ein Salz in sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung, welches aus 2NaCl, BiCl³ + 2Aq bestand. W.]

Wismuth und Silicium.

Das *Kieselwismuth* (*Wismuthblende* oder *Wismuthit* von BREITHAUPt), von 6,909 spec. Gew., von muschligen oder erdigem Bruche, grün oder gelb, schwach glänzend, undurchsichtig, scheint nach KERSTENS Analyse (*Pogg.* 27, 81) zu sein: $\text{BiO}_3, 2\text{SiO}_2$, hält jedoch zugleich Mangan- und Eisen-Oxyd, Phosphorsäure und Flusssäure. vgl. HÜNEFELD (*Schw.* 53, 85), BREITHAUPt (*Schw.* 50, 307; 54, 237), BREITHAUPt u. PLATTNER (*Pogg.* 53, 627).

Das Wismuthoxyd ist im Glase mit gelblicher Farbe löslich.

Wismuth und Scheel.

Dreifach-Schwefelscheelwismuth. — $\text{BiS}^3, 3\text{WS}^3$. — Dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag. BERZELIUS.

Wismuth und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Wismuthoxyd.* — Durch Vermischen des molybdänsauren Kali's mit salpetersaurem Wismuthoxyd. Citrongelber, in 500 Th. Wasser und in stärkeren Säuren auflöslicher Niederschlag. RICHTER.

[863] B. *Dreifach-Schwefelmolybdänwismuth.* — $\text{BiS}^3, 3\text{MoS}^3$. — Dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänwismuth.* — Wässriges Vierfach-Schwefelmolybdänkalium fällt die Wismuthsalze rothbraun. BERZELIUS.

Wismuth und Chrom.

Chromsaures Wismuthoxyd. — Durch Vermischen des chromsauren Kali's mit salpetersaurem Wismuthoxyd. — Citrongelbes, nach MOSER sehr wenig in Wasser lösliches Pulver, welches nach GROUVELLE durch Kali geröthet wird. — Wendet man zur Fällung zweifach-chromsaures Kali an, so erhält man anfangs ebenfalls ein citrongelbes Pulver, dieses wird aber beim Auswaschen und Trocknen krystallisch und pomeranzengelb. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 94).

Wismuth und Arsen.

A. *Arsen-Wismuth.* — BREITHAUPts *Arsenikglanz* vom Palmbaum bei Marienberg, vom Ansehen des Grauspießglanzerzes, von strahltem Gefüge, 5,392 spec. Gew. und geringer Härte, hält 97 Proc. Arsen auf 3 Proc. Wismuth. Einmal angezündet, raucht es fort, bis es verbrannt ist. WEISENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 226); KERSTEN (*Schw.* 53, 377; *Pogg.* 26, 492). — a. 14 Th. Wismuth, mit 1 Th. Arsen zusammengeschmolzen, liefert ein sich beim Erstarren stark ausdehnendes Gemisch. — b. Das Gemisch von ungefähr 3 Th. Wismuth und 1 Arsen dehnt sich beim Erstarren nicht aus, ist röthlich-weiß, und von unvollkommen blättrigem Bruch. MARX (*Schw.* 58, 464). — c. Wismuth, mit Arsen längere Zeit geschmolzen, hält nur $\frac{1}{15}$ des selben zurück. BERGMAN (*Opusc.* 2, 281). — d. Das beim Durchleiten von Arsenwasserstoffgas durch Wismuthsalze niederfallende Arsenwismuth verliert bei der Destillation fast alles Arsen. BERZELIUS.

B. *Arsensaures Wismuthoxyd.* — Fällt auf Zusatz der Arsensäure zu salpetersaurer Wismuthlösung als ein weißes, geschmackloses, schwierig schmelzbares Pulver zu Boden, SCHEELÉ; welches, mit Kohle

geglüht, nach BERZELIUS in sublimirtes Arsen und in arsenhaltendes Wismuth zerfällt, und welches nach THENARD nicht in Wasser und Salpetersäure, aber in Salzsäure löslich ist.

C. *Dreifach-Schwefelarsenwismuth*. — $2\text{BiS}^3, 3\text{AsS}^3$. — Rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, von schwarzbraunem Pulver. Schmilzt leicht, entwickelt beim stärkeren Erhitzen Operment und lässt eine geschmolzene, nicht weiter zu zersetzende, basische Verbindung. Diese erscheint nach dem Erstarren grau, metallglänzend, von krystallischem Bruche, und grauem Pulver. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelarsenwismuth*. — $2\text{BiS}^3, 3\text{AsS}^5$. — Dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschusse des Fünffach-Schwefelarsennatriums löslich. BERZELIUS.

Wismuth und Antimon.

A. *Antimon-Wismuth*. — Beide Metalle verbinden sich nach jedem Verhältnisse zu einem spröden Gemisch. Die [864] Legirung von gleichen Theilen dehnt sich beim Erstarren stark aus, die von 1 Th. Wismuth auf 2 oder 4 Antimon weniger. MARX (*Schw.* 58, 464).

B. *Fünffach-Schwefelantimonwismuth*. — Dunkelbrauner Niederschlag. Lässt sich wegen der freien Säure im Wismuthsalze nicht frei von unverbundenem Dreifach-Schwefelwismuth und Fünffach-Schwefelantimon erhalten. RAMMELSBURG.

Wismuth und Tellur.

A. *Tellur-Wismuth*. — Beide Metalle lassen sich nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. BERZELIUS.

B. *Schwefelwismuth-Tellurwismuth*. — $2\text{BiTe}^3, \text{BiS}^3$. — *Wismuthtellur*; *Spießglatzsilber* von WERNER; *Molybdänsilber* von MOHS; *prismatoidischer Wismuthglanz* von WEHRLE; *rhomboedrischer Wismuthglanz* oder *Tetradymit* von HAIDINGER. — Grundform spitzes Rhomboeder, Fig. 151; außerdem entzweitelltes stumpfes Rhomboeder, Fig. 142. BREITHAUPT (*Schw.* 52, 170). Die Krystalle entstehen aus der Combination der Flächen von 2 noch spitzeren Rhomboedern, als dem spitzen primitiven, durch p abgestumpft. HAIDINGER (*Zeitsch. Phys. Math.* 9, 130). Spec. Gew. 7,807 bis 8,44 WEHRLE, 7,514 BAUMGARTNER. Licht bleigrau, ins Zinnweiße; stark glänzend. WEHRLE.

BERZELIUS. WEHRLE. Schoubkan.				
3 Bi	639	59,66	58,30	60,0
6 Te	384	35,86	36,05	34,6
3 S	48	4,48	4,32	4,8
Se	.	.	.	Spur
Bergart	.	.	0,75	.
$2\text{BiTe}^3, \text{BiS}^3$	1071	100,00	99,42	99,4

Gibt, in einer Glasröhre erhitzt, in Tropfen sublimirtes metallisches Tellur; schmilzt vor dem Löthrohre leicht mit dem Geruch nach Schwefel und Selen, verbrennt mit bläulicher Flamme, beschlägt die Kohle gelb, mit weißer Einfassung, und lässt ein glänzendes, silberweißes Metallkorn, welches sich beim Erkalten mit einer röthlichen Haut überzieht, und Sprödigkeit nebst körnigem Bruch zeigt. — Löst sich leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefelflocken. WEHRLE (*Schw.* 59, 482; *Zeitschr. Phys. Math.* 9, 133 u. 144; *Ausz. (Pogg.)* 21, 595 u. 599). Entsprechend verhält sich das Erz von St. José in Brasilien. v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 8, 341).

C. Zweifach-Schwefeltellur - Dreifach - Schwefelwismuth. — Durch Fällen eines Wismuthsalzes mit Zweifach-Schwefeltellurnatrium. — Dunkelbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefel entwickelt, und eine graue, metallglänzende Masse lässt. **BERZELIUS.**

Fernere Verbindungen des Wismuths.

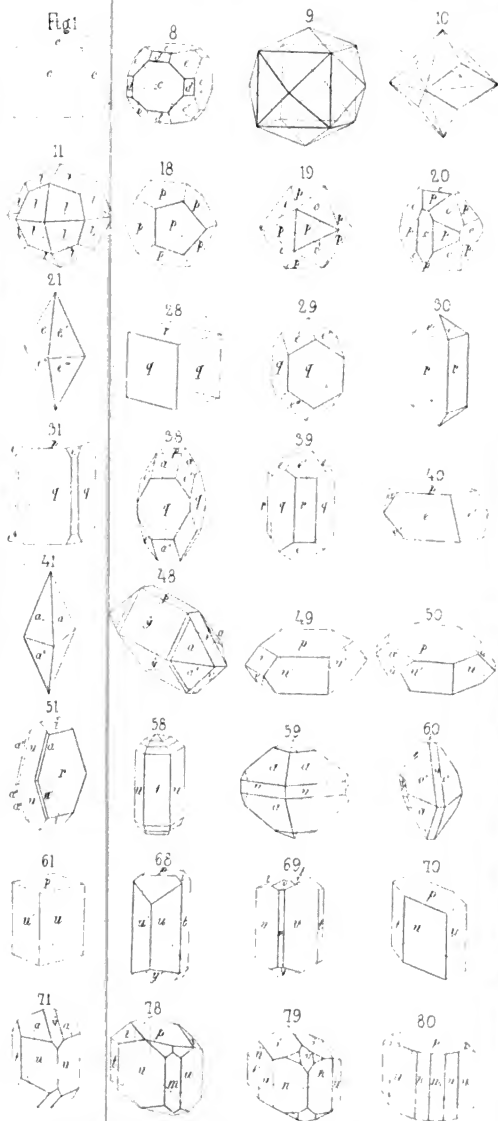
Mit Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium zu leicht schmelzbaren Legirungen.

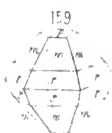
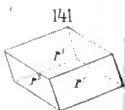
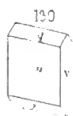
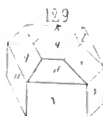
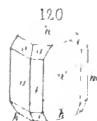
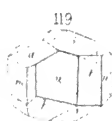
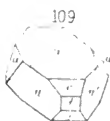
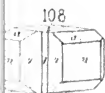
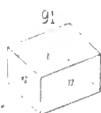
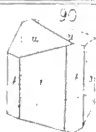
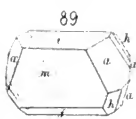
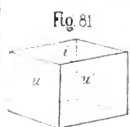
Ende des zweiten Bandes.

Berichtigung.

S. 467 Z. 22 u. 24 v. u. und S. 484 Z. 2 u. 11 v. o. l. WÖHLER statt WRIGHT.

Fig:





1 A C	B ₁	10 Cl Fe	11 Ag Fe	12 S Hg	13 CaO SO ³	14 CO ²
15 NO ⁵ KO	16 Ag ₂ O	22 H ² 3H ² N Cl ³	23 N O SO ² Hg	24 O ² O ² Cu ²	25 O ² O ² Cu ²	26 O ² O ² Cu ²
25 4NO ⁵ Zn ⁴	26 O ² O ² Zn ⁴	34 O ² K ³ Cl ³	35 O ² K ³ Cl ³	36 O ² K ³ Cl ³	37 O ² K ³ Cl ³	38 O ² K ³ Cl ³
31 KO S	32 K ³ S ³	40 KO SO ²	41 CO ² NaO	42 NaO NO ⁵	43 SO ³ BaO	44 KO CO ²
49 2NaO 3NO ⁵	50 PO ⁵ 3Ag ³	58 O SiO ⁴ Na	59 H BaO C	60 2O 2S	61 Sb SbS ³ O ³	62 S ³ SbS ³ K ³
61 2Sb KO 60 6K	62 6S 6S ³	70 5H 5O J	71 H ² N O ² N	72 3O 3H N	73 OON N	74 OON N
75 H O HCl OMn	76 Cl HCl OMn	82 C O OC Na	83 C ² O ² P Fb ²	84 H ² O ² S K	85 H ² O ² S K	86 H ² O ² S K
85 Sn ⁴ O ⁵ N NO ⁵ H ²	86 O ⁵ N NO ⁵ H ²	94 SO ² Ag O	95 SO ² MgOSO ² NH ²	96 SO ² MgO NH ²	97 SO ² MgO NH ²	98 SO ² MgO NH ²
97 K NO ⁵ O	98 Cl H	106 MnO O 2S 4O	107 3Ca 6BO ² SO B	108 3F B	109 15S 3Cl 3H 3HPN 3Ca 3O CaO S	110 15S 3Cl 3H 3HPN 3Ca 3O CaO S

1

1

1

1 Galv

9 Galv

